CHIMINFORM DATA S.A.

Iulie 1997, vol. 48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (7) - 1997
ISSN 0034 - 7752

E1446
FF
8 000000 424778

REVISTA DE CHIMIE

7 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM
ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

iulie 1997
vol. 48, pag. 569-666
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (7) 569-666 (1997)
ISSN 0034-7752

7

COLEGIUL DE REDACŢIE:
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, NELIA MIHĂILĂ, MIHAI PARASCHIV, MARIUS PECULEA, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL ZUGRĂVESCU

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

Al. SZÉP şi Gh. MIHĂILĂ	573-580	Aspecte tehnologice ale protecţiei mediului. II. Tehnologii nepoluante
MELANIA-LILIANA ARSENE şi S. NICULESCU	581-586	Biocataliza în medii neapoase-fundamentare teoretică şi practică IV. Proprietăţile structurale şi catalitice ale enzimelor în medii neapoase
EUGENIA Gh. POP	587-594	Uleiuri volatile obţinute din noi hibrizi ai genului Mentha
EVELINE POPOVICI , AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU şi Gh. MIHĂILĂ	595-599	Stocarea energiei solare în sisteme de răcire: vapori de apă-zeolit
Gh. SEMENESCU şi CRISTINA LUCIA POPESCU	600-611	Mecanism pentru conducţia electronică în soluţii de electroliţi
R. MIŞCA, S. DRĂGAN şi Al. OZUNU	612-615	Aspecte experimentale privind extracţia solid-lichid a uleiului de cătină
Al. POP, C. PAIZS, C. TOŞA, MONICA TOŞA şi V. MICLĂUŞ	616-620	Oxidarea metanolului la formaldehidă pe catalizatori oxidici de Mo-Fe II. Modelarea matematică şi analiza procesului
GHEORGHIŢA JINESCU şi LILIANA TOCACIU	621-633	Uscarea prin atomizare a PVC emulsie
P. VASILESCU şi ROXANA CRUŢESCU	634-641	O metodă de dimensionare a hidrocicloanelor
I. PÂRJOL şi O. FLOAREA	642-646	Aspecte privind curgerea gaz-lichid în dispozitive gaz-lift. II. Modelarea fracţiei de gaz în straturi "stagnante" gaz-lichid în tuburi scurte
FIAMMETTA KORMOS şi ELENA HOPÎRTEAN	647-651	Electrozi redox din metale mai puţin nobile
MIHAELA COSTACHE şi LUMINIŢA VLĂDESCU	652-654	Determinarea conţinutului unor microelemente din fibrele de lână turcească de tip merinos de-a lungul procesului tehnologic
ALI EZAZI ERDI	655-656	Stabilirea condiţiilor optime de determinare a U(VI) cu Arsenazo III
M. ZAMFIR	657-665	BIOTEHNOLOGIE Procese metilante. V.

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

Anunţ 615 • Biotehnologie 657 • Brevet 611, 651 • Cronică 580 •

CONTENTS

AL. SZÉP, Gh. MIHĂILĂ
Some Technological Aspects Regarding the Environment Protection. II. Non-Polluting Technologies 573

MELANIA-LILIANA ARSENE, S. NICULESCU
Biocatalysis in Non-Aqueous Media-Theoretical and Practical Substantiation. IV. Enzymes Structural and Catalytic Properties in Non-Aqueous Media 581

EUGENIA Gh. POP
Volatile Oils Obtained from Mentha-Type New Hybrids 587

EVELINE POPOVICI , AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU, Gh.MIHĂILĂ
Solar Energy Stockage in the Water Vapours-Zeolite Cooling Systems 595

G. SEMENESCU,CRISTINA LUCIA POPESCU
Mechanism for Electronic Conduction in Electrolytes Solutions 600

R. MIȘCA, S. DRĂGAN, A. OZUNU
Experimental Aspects Regarding the Box-Thorn Oil Liquid-Solid Extraction 612

Al. POP, C. PAIZS, C. TOȘA, MONICA TOȘA, V. MICLĂUȘ
Methanol Oxidation to Formaldehyde on Mo-Fe Oxidic Catalysts. II. Mathematical Modelling and Process Analysis 616

GHEORGHIȚA JINESCU, LILIANA TOCACIU
Emulsion PVC Atomization - Drying 621

P. VASILESCU, ROXANA CRUȚESCU
A Method for Hydrocyclones Sizing 634

I. PÂRJOL, O. FLOAREA
Some Aspects Regarding the Gas-Liquid Flow in Gas-Lift Devices. II Gas Fraction Modelling in Gas-Liquid Stagnant Layers, in Short Tubes 642

FIAMMETTA KORMOS, ELENA HOPÎRTEAN
Redox Electrodes of Less Noble Metals 647

MIHAELA COSTACHE, LUMINIȚA VLĂDESCU
Determination of Some Microelements Content en the Merino-Type Turkish Wool Fibres, During the Whole Process 652

ALI EZAZI ERDI
Optimum Conditions of U (VI) Determination with Arsenazo (III) 655

M. ZAMFIR
Biotechnology 657

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

AL. SZÉP, Gh. MIHĂILĂ
Aspects technologiques de la protection du milieu. II Technologies nonpoluantes 573

MELANIA-LILIANA ARSENE , S. NICULESCU
Biocatalyse dans milieux nonaqueux documentation teorétique et pratique. IV Propriétés structurelles et catalytiques des enzymes dans milieux nonaqueux 581

EUGENIA Gh. POP
Fluides volatiles obtenues des nouveaux hybrides Mentha 587

EVELINE POPOVICI , AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU, Gh. MIHĂILĂ
Stockage de l'énergie solaire dans les systèmes de réfrigeration: vapeurs d'eau - zéolite 595

G. SEMENESCU, CRISTINA LUCIA POPESCU
Mécanism pour la conduction électronique dans solutions d'électrolytes 600
R. MIŞCA, S. DRĂGAN, A. OZUNU
Aspects expérimentals en ce qui concerne l'extraction solide-liquide de l'huile d'argousier 612
Al. POP, C. PAIZS, C. TOŞA, MONICA TOŞA, V. MICLĂUŞ
Oxydation du méthanol jusqu'au formaldehyde sur catalyseurs oxidiques de MoFe 616
GHEORGHIŢA JINESCU, LILIANA TOCACIU
Séchage par atomisation du PVC - émulsion 621
P. VASILESCU, ROXANA CRUŢESCU
Méthode pour le dimensionment des hidrocyclones 634
I. PÂRJOL, O. FLOAREA
Aspects concernant l' écoulement gas-liquide dans dispositifs gaz-lift. II. Modelage de la fraction de gaz en couches, stagnantes gaz-liquide dans tubes courts 642
FIAMMETTA KORMOS, ELENA HOPÎRTEAN
Électrodes redox des métals moins nobles 647
MIHAELA COSTACHE, LUMINIŢA VLĂDESCU
Détermination du contenu des microéléments dans les fibres de l'aine turque de type mérinos tout le long du processus téchnologique 652
ALI EZAZI ERDI
Réalisation des conditions optimates de détermination d' U (VI) au Arsenazo III 655
M. ZAMFIR
Biotechnologie 657

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

AL. SZÉP, Gh. MIHĂILĂ
Verfahrenstechnische Aspecte des Umweltschutzes. II. Nichtverunreinigende Technologien 573
MELANIA-LILIANA ARSENE, S. NICULESCU
Biokatalyse in nichtwässrigen Medien-theoretische und praktische Fundamentierung. IV. Strukturelle und katalytische Eigenschaften von Enzymen in nichtwässrigen Medien 581
EUGENIA Gh. POP
Flüchtige Öle, die aus neuen menthaartigen Hybriden gewonnen werden 587
EVELINE POPOVICI , AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI, M. CRUCEANU , Gh. MIHĂILĂ 595
Einspeicherung der Sonnenenergie in Kühlsysteme: Wasserdampf - Zeolith
G. SEMENESCU, CRISTINA LUCIA POPESCU
Mechanismus für Elektronenleitfähigkeit in Elektrolytlösungen 600
R. MIŞCA, S. DRĂGAN, A. OZUNU
Versuchsaspekte zum Fest-Flüssig-Auszug von Sanddornöl 612
Al. POP, C. PAIZS, C. TOŞA, MONICA TOŞA şi V. MICLĂUŞ
Methanoloxydation bei Formaldehyd auf Mo-Fe-Oxydkatalysatoren. II. Mathematische Modellierung und Prozessanalyse 616
GHEORGHIŢA JINESCU, LILIANA TOCACIU
Zerstäubungsweise Trockung von Emulsions-PVC 621
P. VASILESCU, ROXANA CRUŢESCU
Methode zur Bemessung von Hydrozyklonen 634

I. PÂRJOL, O. FLOAREA
Aspekte zum Fliessen Gas-Flüssigkeit in Gaslift-Vorrichtungen. II. Modellierung der Gasfraktion in stagnierenden Schichten Gas-Flüssigkeit in kurzen Rohren 642
FIAMMETTA KORMOS, ELENA HOPÎRTEAN
Redox-Elektroden aus weniger edlen Metallen 647
MIHAELA COSTACHE, LUMINIŢA VLĂDESCU
Bestimmung des Gehalts an Spurelementen der türkischen merinoartigen Wollfasern entlang des technologischen Vorgangs 652
ALI EZAZI ERDI
Festlegung der optimalen Bedingungen zur Bestimmung von U (VI) mit Arsenazo III 655
M. ZAMFIR
Biotechnologie 657

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

А.СЕП, Г.МИХАИЛА
Технологические аспекты охраны среды 573
.II.Незагрязненные технологии
МЕЛАНИЯ АРСЕНЕ, С.НИКУЛЕСКУ
Биокатализ в безводных средых- теоретические и практическое обоснование 581
IV.Каталитические и структурные характеристики э́нзимов в безводных средах
.ЕУДЖЕНИЯ ПОП
Летучее масло полученого из новых гибридов mentha 587
Э́ВЕЛИНЕ ПОПОВИЧЬ, АУРЕЛИЯ ВАСИЛЕ, МАРИЯ АЛЕКСАНДРОАЙЕ, М.КРУЧЕАНУ, ГХ.МИХЭ́ЙЛА
Заготовка сольнечной э́нергии в системе охлаждения : водные пары-цеолит 595
Г.СЕМЕНЕСКУ, КРИСТИНА ПОПЕСКУ
Механизм для э́лектронной проводимости в э́лектролитных растворах 600
Р.МИШКА, С.ДРАГАН, А.ОЗОНУ
Э́кспериментальные аспекты относительно твёрдо-жидкостной э́кстракции тамариского масла 612
А. ПОП, К.ПАИЗ, К.ТОША, МОНИКА ТОША, В.МИКЛАУШ
Окисление метанола до формалдегида на окисных катализаторах Mo-Fe 616
ГЕОРГИЦА ЖИНЕСКУ, ЛИЛИЯНА ТОКАЧЬЮ
Атомизирующая сушка ПВХ в виде э́мульсии 621
П.ВАСИЛЕСКУ, РОКСАНА КРУЦЕСКУ
Метод определения размеров гидроциклонов 634
И.ПЫРЖОЛ, О.ФЛОАРЕА
Аспекты относительно газо-жидкостного течения в газолифтных устройства 642
II. Моделирование газовой фракции в газожидкостных стоячих слоях в коротких трубках
ФИАМЕТА КОРМОС, Э́ЛЕНА ХОПЫРТЕАН
Электроды redox из меньше благородных металлов 647
МИХАЭ́ЛА КОСТАКЕ, ЛУМИНИЦА ВЛАДЕСКУ
Определение содержания микроэ́лементов в турецких шерстяных волокнах типа мериноса вдоль технологического процесса. 652
АЛИ Э́РЗАЗИ Э́РДИ
Установление оптимальных условии определения redox U(VI) с Arsenazo III 655
М. ЗАМФИР
БИОТЕХНОЛОГИЯ 657

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România yy

ALEXANDRU SZÉP
GHEORGHE MIHĂILĂ

Aspecte tehnologice ale protecției mediului

II. Tehnologii nepoluante

C.Z.: 628. 54

The paper presents the main steps for a clean tecnological line design, i.d. definition and characterization of desired product, laboratory and pilot investigation, technological process design of reactors, aparata, equipment and plant, as well as elaboration of managerial rules as regards the material and human resources. The hierarchical design method was illustrated by the evolution of soda ash manufacture, on the classical Solvay procedure, with great pollution, to the New Asahi Glass procedure, without pollution.

În lucrarea [1] s-au evidențiat căile de diminuare a deșeurilor directe, de fabricație, în cazul unei instalații existente. S-a remarcat faptul că echipamentul, tehnologia însușită, rutina, reprezintă restricții majore în transformarea liniei tehnologice într-una nepoluantă. Aceste restricții obiective și subiective dispar în condițiile conceperii unei noi linii tehnologice. Atunci proiectantul, având minimum de constrângeri, își poate pune în valoare cunoștințele, ingeniozitatea și inventivitatea sa.

În realizarea unei linii tehnologice noi proiectantul are în vedere că aceasta va trebui să satisfacă simultan cerințe economice (profit maxim), ecologice (prezervarea cât mai bună a resurselor și a calității mediului) și socială (satisfacerea nevoilor consumatorilor, utilizarea și educarea forței de muncă). Modul în care viitoarea instalație va răspunde acestor cerințe depinde de volumul de informații, de metodele de analiză și sinteză folosite și, nu în ultimul rând, de experiența practică a proiectantului.

La conceperea unei linii tehnologice nepoluante proiectantul pleacă de la constatarea că cea mai bună protecție a mediului se realizează neproducând deșeuri. Acest deziderat fiind greu de realizat proiectantul încearcă, ca folosind o serie de metode ce au în vedere restricțiile ecologice de moment și de perspectivă, să tindă la el. Realizarea unei linii tehnologice, care să răspundă restricțiilor momentane și de perspectivă, impune parcurgerea unui traseu nu tocmai simplu, în care trebuie luate decizii începând de la definirea și cuantificarea nevoilor sociale, până la măsurile de modelare a comportamentului consumatorilor.

Lucrarea încearcă să evidențieze principalele aspecte și să sugereze o serie de soluții la multitudinea de probleme ce apar la parcurgerea acestui traseu.

Etapele conceperii liniei tehnologice nepoluante

Conceperea unei linii tehnologice, care răspunde deplin restricțiilor ecologice de moment și care dispune de suficiente rezerve pentru cazul înăspririi lor, necesită parcurgerea următoarelor etape:

a. Definirea și caracterizarea produsului ce urmează a se fabrica;
b. Cercetări la scară de laborator și pilot;
c. Conceperea procesului tehnologic;
d. Proiectarea aparatelor, reactoarelor, utilajelor și instalației;
e. Elaborarea măsurilor manageriale privind resursele materiale și umane:

Dr. ing. ALEXANDRU SZÉP, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași. Facultatea de Chimie Industrială; prof. dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, Universitatea "Al. I. Cuza" Iași. Facultatea de Chimie

a. Definirea și caracterizarea produsului reprezintă prima etapă în conceperea unei linii tehnologice. Această etapă nu se reduce la simpla prezentare a proprietăților chimice, fizice și tehnologice ale produsului finit, ci abordează multitudinea aspectelor legate de natura și calitatea materiilor prime posibil de folosit, de medii de reacție necesare, de procedee aplicabile, de riscul chimic, de natura, calitatea și cantitatea potențialelor subproduse ș.a. În această etapă specialistul va trebui să găsească răspunsuri pertinente la o serie de întrebări, ca de exemplu: care sunt pretențiile beneficiarului față de produs?; care este pretenția dominantă?; este posibilă sau nu satisfacerea tuturor pretențiilor?; produsul finit este periculos?; necesită tehnologie specială de ambalare condiționare?; ce risc prezintă?; sunt necesare măsuri speciale în faza de utilizare?; piața este educată pentru a folosi în siguranță produsul?; există și alți producători?; care este concurența?; ce materii prime și materiale auxiliare sunt necesare; există furnizori serioși?; ce ritm de aprovizionare se poate realiza?; ce medii de reacție sunt necesare?; există și alternative la aceste medii?.

La toate aceste întrebări se mai adaugă o serie legate de aspectul ecologic al problemei, și anume: ce impurități conțin materiile prime și auxiliare?; ce produse rezultă din reacțiile secundare?; acestea pot fi menținute în produsul finit sau nu?; ce produse secundare sunt și dacă prezintă pericol deosebit asupra mediului?; ce metode de anihilare a caracterului lor agresiv sunt cunoscute?; pot fi ele procesate local sau necesită dotări speciale?.

Răspunzând la aceste întrebări opțiunile asupra procedeului, a materiilor prime, a mediilor de reacție, a procedeelor de depoluare sunt mai fundamentate atât tehnic, cât și ecologic.

b. Cercetarea la scară de laborator, eventual pilot este etapa ce urmează deciziei luate de fabricare a produsului solicitat de piață. În această etapă se face analiza cantitativă a procesului principal și a proceselor componente, stabilind parametrii ce asigură randamente și viteze ridicate. Bineînțeles că nu se face absolutizarea transformării, ci se caută și soluții de separare practic totale, conferindu-se astfel fluxurilor, ce părăsesc instalația, concentrații suficient de mari pentru a putea fi utilizate în alte fabricații. Chiar dacă soluția tehnologică se elaborează pe baza rezultatelor obținute la scară de laborator nu se va neglija aspectul cantitativ, un bilanț riguros servind, nu numai în etapa evidenței deșeurilor, ci și în faza de ridicare la scară, când se estimează nivelul pierderilor. Este indicat ca cercetarea de proces să se efectueze în regimul preconizat de funcționare, având astfel mult mai multe informații asupra nivelului pierderilor. Este bine ca, încă în această etapă, să se evidențieze eventualele pierderi în caz de oprire-pornire, la curățarea utilajelor și traseelor. În caz că aceste pierderi normate sunt greu de anihilat se recomandă adaptarea regimului continuu de funcționare, care generează mult mai puține deșeuri de acest gen. După alegerea tipului de reactor / aparat se continuă cercetarea la nivel de pilot, completând datele furnizate la scară de laborator cu noi informații tehnico-economice și ecologice. La nevoie, studiul se poate continua și la scară industrială pe o instalație existentă sau special adaptată situației.

c. Conceperea procesului tehnologic sau proiectarea tehnologică este cea mai laborioasă etapă în realizarea proiectului unei linii. În această etapă se valorifică informațiile fazelor precedente, precum și o serie de cunoștințe mai puțin cuantificabile, rezultate din activitatea anterioară a specialistului. Prelucrarea cunoștințelor, informațiilor se face cu ajutorul unui aparat matematic mai mult sau mai puțin evoluat, de la caz la caz. Pentru a ajunge la o soluție acceptată atât economic cât și ecologic se utilizează metode de aproximare algoritmică, ierarhică sau combinate [2]. Pentru elaborarea unui proces tehnologic bine integrat economic și ecologic, având minimum de ieșiri poluante, se parcurg pe lângă cele 9 nivele propuse de Douglas [3] și așa - numitul nivel fictiv al lui Linhoff [2], după cum sugerează schema din figura 1.

La nivelul 1 se valorifică informațiile obținute în etapa de concepere a produsului finit. În continuare, la nivelul 2, se definește volumul producției, precum și modalitățile de operare, continue ori discontinue, ale procesului tehnologic. Nivelul 3 rezolvă problema calității produsului, alegând mediul adecvat transformărilor și stabilind modalitățile de urmărire și control ale calității. În această etapă se analizează oportunitatea introducerii unor procese suplimentare de purificare și se definitivează fluxul de materiale. Nivelul 4 este consacrat, în întregime, procesului principal și reactorului aferent. Aici se stabilește calitatea masei de reacție inițiale și finale, parametrii procesului și modul de exploatare a reactorului. Apoi se alege tipul de reactor. Alegerea reactorului are o importanță deosebită asupra comportării viitoarei tehnologii, deoarece aceasta constituie inima întregii linii tehnologice. Un reactor greșit conceput va transforma în scurt timp întreaga instalație în fier vechi. În funcție de parametrii realizați în reactor se stabilește și natura și cantitatea fluxurilor recirculate. Nivelul 5 este consacrat ansamblului. Se urmărește definirea proceselor de separare, de prelucrare a fluxurilor materiale, precum și numărul și natura proceselor componente.

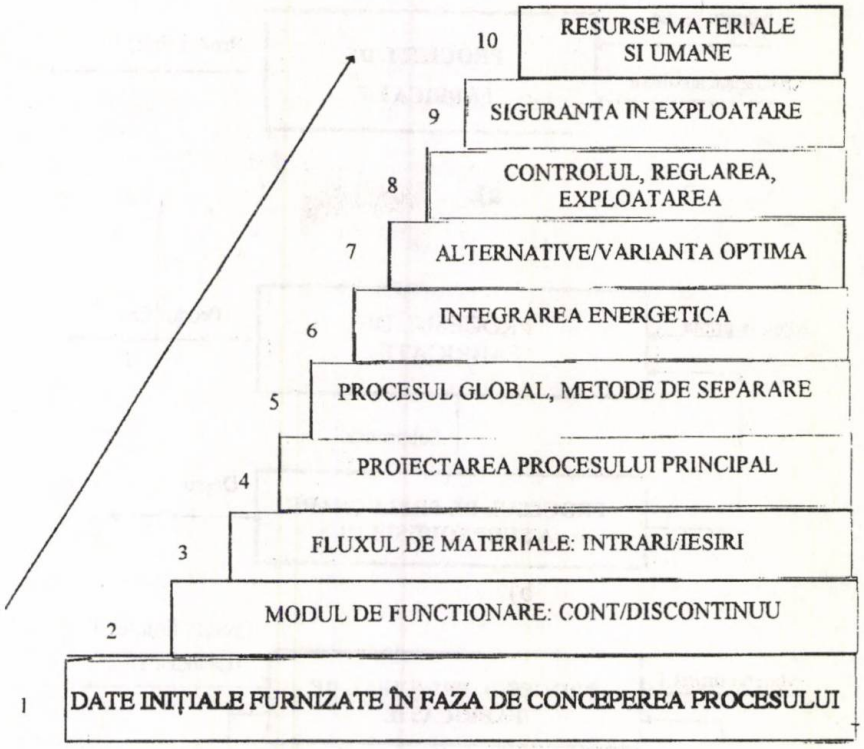


Fig. 1. Nivele ierarhice de parcurs în proiectarea tehnologică

Tot aici se aleg mașinile, aparatele și reactoarele aferente fiecărui proces component și se stabilesc parametrii constructivi și funcționali. La nivelul următor, 6, se urmărește stabilirea unei integrări energetice adecvate, urmărind alegerea surselor și a purtătorilor energetici, a modului de generare a acestora, proiectarea sistemului de distribuție, acordând importanță problemelor legate de protecția mediului, proceselor de separare, de prelucrare a fluxurilor materiale, precum și numărul și natura proceselor componente.

Nivelul 7 este consacrat alegerii variantei optime. În acest scop, dintre variantele tehnologice posibile, se vor elimina cele care, deși sunt agreate din punct de vedere economic, nu îndeplinesc restricțiile ecologice, urmând ca în final să se aleagă varianta optimă.

Nivelul 8 rezolvă problematica controlului și a reglării. Se aleg punctele de măsură și control. Se stabilește necesarul de aparate de măsură și control. Se proiectează buclele de reglare și sistemele de conducere automată.

Nivelul 9 se ocupă de problemele specifice de siguranță în exploatare a instalației, stabilind metodele de depozitare, transport, utilizare a substanțelor corosive, inflamabile, explozive. Se stabilesc măsurile de urmărire a comportării și a consumului materialelor de construcții ale utilajelor, perioada reviziilor, reparațiilor. Se acordă atenție aspectelor legate de poluare, urmărind prevenirea acesteia prin pregătire continuă a personalului și prin disciplină tehnologică corect însușită și aplicată.

Nivelul 10 se ocupă de managementul resurselor materiale și umane. Se acordă importanță unei gestionări corecte a resurselor. În acest scop se stabilesc metodele de evidență și control ale pierderilor de substanțe și de material de construcție. De asemenea, se urmărește stabilirea necesarului și calității forței de muncă și se definesc modalitățile de sprijin ale pregătirii profesionale a acesteia.

Caracterul poluant al unei linii tehnologice depinde în cea mai mare măsură de structura preconizată a procesului tehnologic, problemă soluționată la nivelul 5.

Ideal ar fi ca întreaga cantitate de materie primă să se regăsească în produsul finit. Dacă acest lucru nu este posibil, va trebui apelat la procedee de recirculare a componenților valoroși, selectând una din variantele prezentate în figura 2.

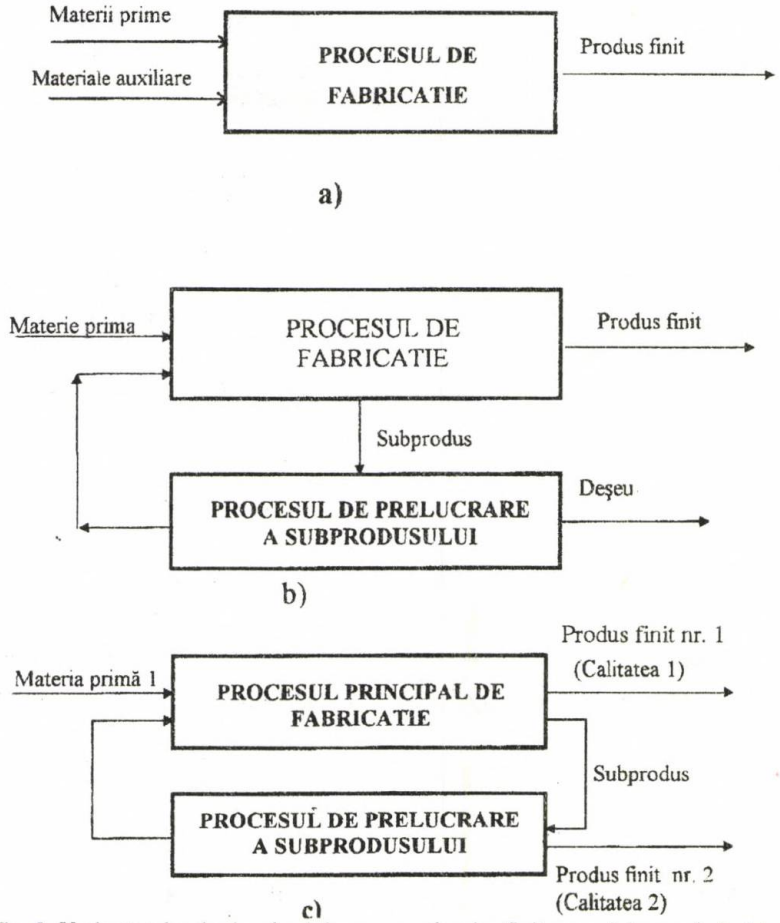


Fig. 2. Variante tehnologice de obținere a produselor finite cu minimum de ieșiri poluante: *a*- proces cu circuit închis; *b*- proces cu prelucrarea parțială a subprodusului; *c*- proces ciclic fără deșeuri (tehnologie închisă cu recirculare)

Posibilitățile unei tehnologii integrate energetic de a elimina deșeurile proprii sunt destul de limitate, mai ales în cazul unor procese chimice complexe. De aceea nivelul uzinal nu poate constitui soluția universală a problemelor poluării, deși sunt multiple exemple când, prin aplicarea unor metode avansate de separare, fluxurile poluante pot fi transformate în materii prime recirculate și în purtători energetici. Aici se încadrează măsura de separare a hidrogenului din gazul de purjă de la sinteza amoniacului, când prin valorificarea separată a celor două fluxuri rezultate se realizează depoluarea completă.

Dacă proiectarea la nivel de procedeu nu rezolvă problema poluării se recomandă extinderea scării, trecând la nivelul de întreprindere sau combinat în care sunt integrate mai multe fabricații. Conform acestei metode de depoluare din generația a treia [4], fluxurile de materiale ce rămân după tot efortul depus în scopul eliminării ei la nivel de proces tehnologic, sunt considerate și valorificate, nu neapărat intern, ca materii prime. Astfel tehnologia de bază se completează cu alte procese tehnologice, de unde, ca rezultat al prelucrărilor complexe, se obțin numai produse finite solicitate de piață, eventual, purtători energetici consumabili în blocul energetic.

Această interconectare de tehnologii realizată în scopul îndeplinirii restricțiilor ecologice asigură obținerea unui sistem de producție flexibil, adaptabil pieței materiilor prime, materialelor auxiliare precum și a produselor finite. Pentru ca tehnologia integrată să fie și profitabilă este necesar ca proiectantul să definească o serie de priorități. Astfel, în prima fază trebuie să se urmărească diminuarea, chiar eliminarea fluxurilor auxiliare din tehnologia de bază, știut fiind faptul că cel mai simplu de tratat este fluxul neprodus. Apoi, dacă tot se generează fluxuri auxiliare, acestea ca să poată fi tratate ca materii prime, trebuie să fie generate astfel încât să aibă constanță în calitate și debit. Dacă este posibilă tratarea ei ca

materie primă atunci se evită distrugerea ei termică. În final, se va urmări ca sistemul integrat să aibă deşeuri nule. Eventualele subproduse neprocesate în tehnologiile integrate vor fi tratate în tehnologiile de depoluare ataşate sistemului.

Proiectarea tehnologică integrată, gândită ca o soluţie viabilă şi sigură a protecţiei mediului şi o cale de diversificare a fabricaţiei este condiţionată tehnic, economic şi ecologic. Dacă piedicile tehnice se surmontează relativ repede, odată cu dezvoltarea generală a societăţii, cele sociale şi economice, fiind mai puţin obiective, sunt mai greu de depăşit. Pentru a înţelege modul în care aceşti factori influenţează structura unui proces tehnologic să analizăm evoluţia tehnologiei sodei calcinate.

În varianta sa clasică, procedeul Solvay amoniacal, conceput şi realizat în 1872, când restricţiile erau minime, asigură transformarea, cu o mare risipă de materii prime, a clorurii de sodiu şi a calcarului în sodă calcinată. Astfel, procedeul clasic, bine integrat din punct de vedere al amoniacului şi al purtătorilor energetici, elimină sub forma soluţiilor reziduale 25% din sodiul, 100% din calciul şi clorul introduse de materiile prime. La acestea se mai adaugă şi alte fluxuri poluante ca: şlamuri alcaline de la purificare şi regenerare (circa 200-450 kg/t sodă), 80 m^3/t sodă de apă caldă, 800-1000 m^3N/t sodă de gaze de ardere ş.a. [5,6]. Ca urmare a acestor fluxuri eliminate procedeul clasic amoniacal, prezentat schematic în figura 3, este destul de poluant, şi constituie unul dintre principalii responsabili ai imaginii nedorite a industriei chimice în societatea contemporană.

Apariţia cererii faţă de clorura de amoniu, existentă sub forma dizolvată în soluţia de la filtre, a dus ca la începutul deceniului şapte să apară noul procedeu amoniacal, dezvoltat de firma Asahi Glass, care permite obţinerea concomitentă a sodei calcinate şi a clorurii de amoniu îngrăşământ. Deschiderea ciclului amoniacului, cu obţinere de clorură de amoniu, a făcut excedentar varul, astfel că pentru asigurarea necesarului de amoniac şi de dioxid de carbon s-a impus cuplarea fabricaţiei de sodă şi clorură de amoniu cu o fabrică de amoniac, ce asigură ambele materii prime solicitate.

Prin recircularea clorurii de sodiu nereacţionate şi integrarea fabricaţiei de sodă şi clorură de amoniu cu fabrica de amoniac a rezultat o linie tehnologică cu minim de ieşiri poluante, mult mai ecologică decât linia clasică. Cheltuielile suplimentare de operare, preţul mai mare al clorurii de sodiu solidă au fost acoperite prin utilizarea clorurii de amoniu ca îngrăşământ. Prin modernizarea utilajelor şi

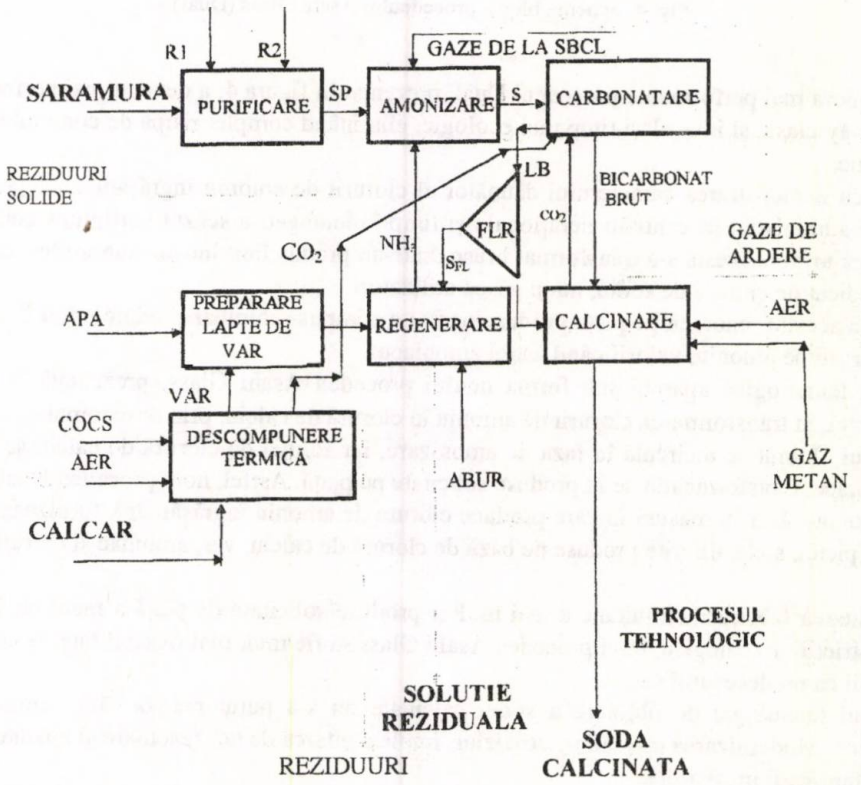


Fig. 3. Schema bloc a procedeului Solvay clasic: SP-saramură purificată; SA-saramură amonizată; LB-lapte de bicarbonat; FLR-filtrare

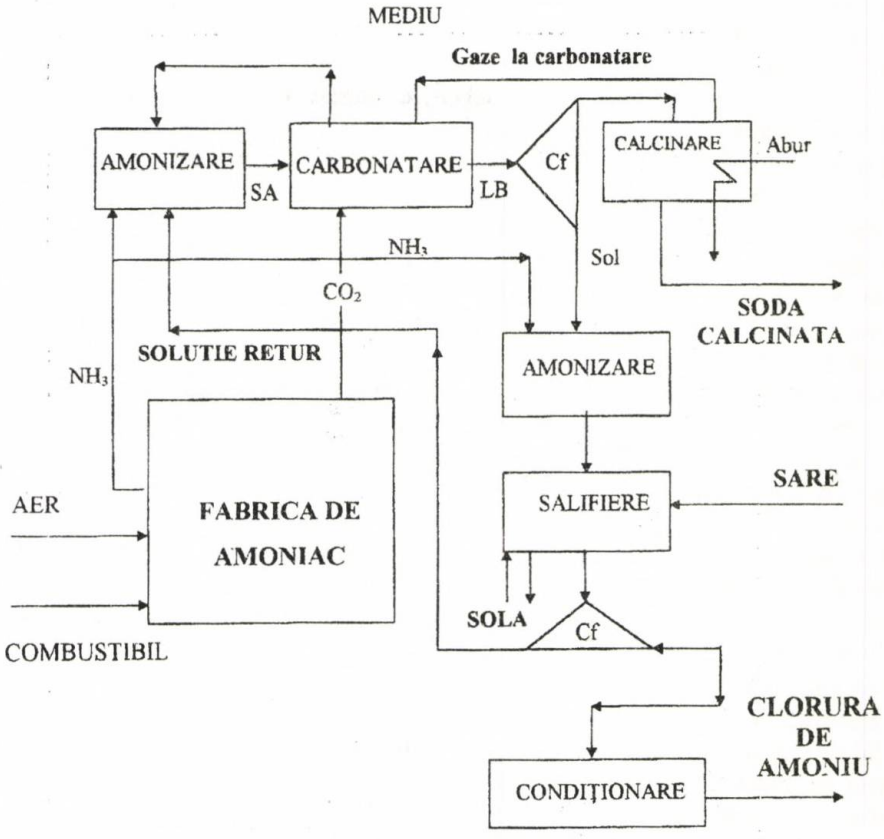


Fig. 4. Schema bloc a procedeului Asahi Glass (Dual)

introducerea unora mai performante procedeul Dual, prezentat în figura 4, a devenit mai performant decât procedeul Solvay clasic și în același timp mai ecologic, eliminând complet risipa de componente utile ale materiilor prime.

Odată cu demonstrarea caracterului dăunător al clorurii de amoniu îngrășământ, față de sol, mai ales când este administrat în cantități nerațională și timp îndelungat, a scăzut vertiginos cererea față de acest produs, ca urmare acesta s-a transformat brusc dintr-un produs finit într-un subprodus, care, datorită conținutului ridicat de clorură de sodiu, nu-și găsea utilizatori.

Apariția acestui fenomen pe piața produselor finite a impus schimbarea tehnologiei Dual, în sensul prelucrării clorurii de amoniu, valorificând astfel amoniacul.

Soluția tehnologică aparută sub forma noului procedeu Asahi Glass, prezentată în figura 5, a constat, în esență, în transformarea clorurii de amoniu în clorură de calciu, prin descompunerea acesteia cu var. Amoniacul obținut se recirculă în faza de amonizare, iar soluția de clorură de calciu se prelucrează prin procese fizice, transformându-se în produse solicitate pe piață. Astfel, noul procedeu Dual, integrat cu fabrica de amoniac doar în măsura în care produce clorura de amoniu îngrășământ, furnizează, în funcție de solicitările pieței, sodă, diferite produse pe bază de clorură de calciu, var, amoniac și clorură de amoniu îngrășământ.

Posibilitatea fabricării simultane a mai multor produse solicitate de piață a făcut ca, în condițiile respectării restricțiilor ecologice, noul procedeu Asahi Glass să fie mult mai flexibil față de cerințe și deci mult mai viabil ca predecesorul său.

Procesul tehnologic de obținere a sodei calcinate nu s-a putut realiza fără surmontarea unor restricții tehnice. Modernizarea mașinilor, utilajelor, implementarea de noi reactoare și aparate a constituit premisa unei fabricații profitabile.

Liniile tehnologice bine integrate energetic și ecologic, care, prin valorificarea complexă a materiilor prime oferă o mare diversitate de produse, deși sunt scumpe atât ca investiție cât și ca operare, sunt cele mai adaptabile condițiilor economice și ecologice în continuă schimbare.

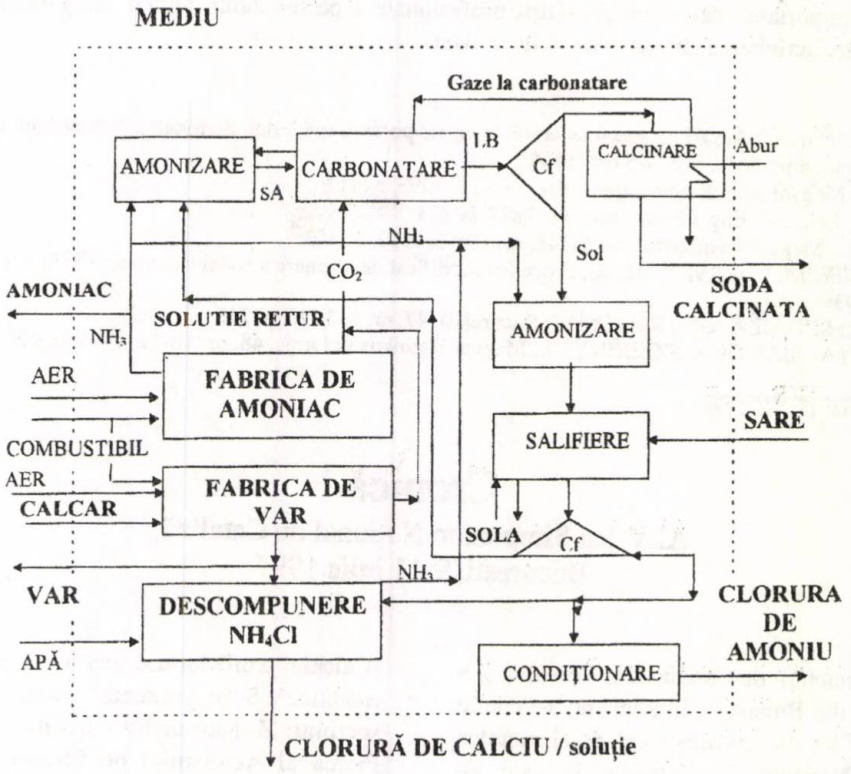


Fig. 5. Schema bloc a noului procedeu Asahi Glass

d. Proiectarea aparatelor, utilajelor și instalației reprezintă etapa ce precede implementarea tehnologiei concepută anterior. Dificultățile legate de materialele și tehnologiile de execuție ale utilajelor impun ca această fază să fie realizată de un grup de specialiști din domenii diferite, în care rolul de coordonator revine inginerului chimist. Soluțiile tehnologice de construcție și execuție vor avea în vedere aspectele tehnice, economice, ecologice și de siguranță în exploatare. De aceea, este important ca odată cu proiectul propriu-zis, să se elaboreze tehnologia de execuție, metodele de control al calității, măsurile ce se iau la depozitare, transport, la recepție, tehnologia folosită la construcții-montaj și instrucțiunile de exploatare, întreținere și reparare. Toate aceste tehnologii preconizate vor trebui să răspundă tuturor restricțiilor ecologice și să elimine complet riscul unei poluări accidentale.

e. Concomitent cu etapa proiectării instalației se abordează și o serie de aspecte legate de asigurarea resurselor materiale și umane în ritmul preconizat de fabricație. În acest context, în funcție de ritmul de aprovizionare preconizat, se stabilesc și se proiectează depozitele, sistemele de transport al materiilor prime și al materialelor auxiliare. De asemenea, se adoptă și se proiectează sistemele de depozitare în siguranță a deșeurilor periodice, neprocesate intern.

Încă în faza de proiectare se stabilește structura operativă și înzestrarea necesară a departamentului de control al stării materialelor de construcții. De asemenea, știut fiind faptul că fără implicarea responsabilă a personalului tehnic, de deservire, exploatare și întreținere nu se poate concepe funcționarea fără pierderi a instalației, se va acorda o atenție deosebită pregătirii și specializării acestuia [7]. Numai printr-o pregătire profesională a personalului se pot crea premisele exploatării fără pierderi poluante și cu profit a instalației indiferent de restricțiile ecologice și economice existente la un moment dat.

Concluzii

Conceperea unor tehnologii cu minim de ieșiri poluante este posibilă atât prin proiectare la nivel de proces independent, cât și prin proiectare integrată. Dacă nivelul unui singur proces chimic nu asigură totdeauna o linie care răspunde deplin restricțiilor economice și ecologice, tehnologiile închise cu recircularea și integrarea fabricațiilor reprezintă soluții tehnice viabile în problema protecției mediului.

Cum factorul uman joacă un rol hotărâtor în asigurarea, timp îndelungat, a unei funcționări fără

deşeuri poluante a sistemului productiv, se impune ca, pe lângă aspectele tehnice, economice şi ecologice, să se acorde importanţă deosebită pregătirii profesionale a personalului, numai aşa putându-se menţine echilibrul dintre activitatea umană şi mediul ambiant.

Bibliografie

1. SZÉP, AL. şi MIHĂILĂ, GH., Aspectele tehnologice ale poluării mediului, Seminarul "Inginerului chimist în societatea contemporană", Iaşi, 4-5 oct. 1996
2. MIZSEI, P., Magyar Kémikusok Lapja, **48**, nr. 10-11, 1993, p. 411
3. DOUGLAS, J.H., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 1992, p. 238
4. CZENCZ, M., Magyar Kémikusok Lapja, **48**, nr. 10-11, 1993, p. 463
5. SZÉP, AL., IFRIM, L. şi SMOCOT, R., Procedeu modificat de obţinere a sodei calcinate, CEPS Piatra Neamţ, 24-26 sept. 1993
6. SZÉP, AL. şi MIHĂILĂ, GH., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 8, 1996, p. 743
7. PAPP, S., PYALMAI, Gy. şi SZEBÉNYI, I., Magyar Kémikusok Lapja, **48**, nr. 10-11, 1993, p. 421

Intrat în redacţie: 17 XII 1996

Cronică

Al V-lea Simpozion Naţional de Cataliză, Bucureşti, 9-11 iulie 1997

Sub egida Societăţii de Cataliză din România şi a Universităţii din Bucureşti, în zilele de 9-11 iulie 1997 a avut loc la Bucureşti cel de-al cincilea Simpozion Naţional de Cataliză, la care au participat şi invitaţi din străinătate (Bulgaria, Canada, Polonia, Spania şi Ungaria).

Lucrările simpozionului s-au desfăşurat pe patru secţiuni tematice: A-Adsorbţie, cintetica reacţiilor catalitice, caracterizarea catalizatorilor (21 lucrări); B - Cataliza cu metale, oxizi şi săruri (24 lucrări); C- Cataliza cu zeoliţi (24 lucrări); D - Biocataliza (9 lucrări). În cadrul sipozionului s-au prezentat şase conferinţe plenare: Z. Pall - Institutul de Izotopi al Academiei de Ştiinţe Ungare - Catalizatori de platină: "Reacţiile model ale hidrocarburilor şi spectroscopia suprafeţei"; S. Kaliaguine şi E.J. Gallot - Universitatea Laval, Quebec, Canada: "Oxidarea hidrocarburilor pe catalizatori -Ti - Studii cinetice şi mecanisme; L. Petrov - Institutul de Cataliză al Academiei de Ştiinţe Bulgare: Sofia: "Influenţa dezactivării catalitice, transferul de masă şi performanţele catalizatorilor"; E. Segal - Universitatea Bucureşti: "Unele aplicaţii ale diagramelor de obţinere a vitezei ecuaţiilor în reacţiile catalitice"; V.C. Corberan - Institutul de Cataliză şi Petrochimie, Madrid, Spania: Perovskiţi: Caracterizarea şi comportarea catalizatorilor pentru oxidarea totală a hidrocarburilor"; D. Oancea - Universitatea Bucureşti; "Calculul profilelor energiei libere pentru reacţiile catalitice". S-au prezentat patru conferinţe pe secţiuni: Z. Karpinsky - Institutul de Chimie Fizică al Academiei de Ştiinţe din Polonia: "Caracterizarea catalizatorilor mono- şi bi-metalici foarte dispersaţi"; S. Gobalas şi J. L.: Margitfalvi - Institutul Central de Cercetări Chimice al Academiei de Ştiinţe Ungare: "Obţinerea mono şi diaminelor alifatice peste catalizatori conţinând cupru şi nichel"; E. Dumitriu - Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iaşi: "Corelarea dintre proprietăţile acid şi bază ale solidelor microporoase şi selectivitatea lor în reacţia Prins"; G. Pop - Zecasin Bucureşti: " Catalizatori zeoliţi pentru denocivizarea gazelor de eşapament de la motoare". Lucrările prezentate: cataliza omogenă, eterogenă şi biocataliză; cataliză industrială; aspecte legate de suporţi şi suprafaţa catalizatorilor, obţinerea catalizatorilor; cinetică şi mecanisme de reacţii în cataliză; caracterizarea catalizatorilor; catalizatori şi protecţia mediului atât sub aspect teoretic, cât şi practic, prin conţinut, mod de abordare şi concluzii se încadrează în tematica preocupărilor cercetătorilor. Trebuie precizat că lucrările prezentate de cercetătorii români s-au prezentat la un nivel calitativ superior, fiind elogios apreciate de confraţii străini invitaţi la simpozion.

C.-A. Cociaşu

MELANIA-LILIANA ARSENE
STELIAN NICULESCU

Biocataliza în medii neapoase - fundamentare teoretică și practică

IV. Proprietățile structurale și catalitice ale enzimelor în medii neapoase

C.Z.: 573. 6

The use of organic solvent as a reaction medium has dramatically increased the diversity of enzymatic catalysis. Many enzymes from all reaction classes are active in organic or predominantly organic reaction media. Because of the wide-spread interest in non-aqueous enzymology, particularly in preparative organic synthesis, it is important to understand and control not only the factors that govern enzymatic catalysis in organic solvents, but also the catalytic and structural properties of different enzymes which work either in macroheterogeneous or microheterogeneous biphasic systems.

Remarcabila specificitate a enzimelor de a cataliza o largă varietate de reacții prezintă un mare potențial în multe aplicații industriale. Enzimele oferă posibilitatea obținerii prin stereo- și regioselectivitate de noi substanțe, ce pot fi utilizate drept medicamente, aditivi alimentari, produse chimice pentru agricultură sau alți produși. În ultimii 15 ani, cercetarea în enzimologie a inclus pe lângă studiile în medii apoase și pe cele în medii organice, ce au fost motivate, în principal, de necesitatea de a extinde aplicabilitatea enzimelor în cataliza reacțiilor ale căror reactanți și/sau produși nu sunt solubili în apă, caz frecvent întâlnit în multe reacții de importanță industrială. În cazul în care substratul este insolubil în apă sau puțin solubil în apă, activitatea maximă a enzimei nu se poate atinge în soluții apoase [1].

În prezent este acceptat faptul că mediile organice sunt utilizabile într-o gamă largă de procese biocatalitice, conversiile enzimatice în medii neapoase reprezentând una dintre cele mai recente dezvoltări ale biotehnologiei. Reacții enzimatice s-au realizat în sisteme foarte diverse de solvenți, ce conțin în general solvenți apolari cu un grad diferit de hidrofobicitate. În asemenea sisteme, fracția apoasă prezentă în solvent poate varia de la cantități extrem de reduse (sistem "microapos" de reacție) până la cantități semnificative, când apa constituie un component major.

Proprietățile enzimelor în medii, ce conțin atât componenta apoasă, cât și cea apolară, sunt influențate de mulți factori printre care constanta dielectrică, activitatea apei, prezența interfeței fazelor etc. [2]. Toți acești factori influențează într-un anumit grad stabilitatea structurală a enzimelor, iar optimizarea stabilității enzimelor, ca răspuns la acești factori, este de inportanță majoră în realizarea sistemului biocatalitic în mediu organic.

Una dintre problemele legate de procesele de biocataliză în medii organice cu conținut redus de apă, atât în sistem macro-, cât și microheterogen, o reprezintă găsirea enzimelor ce au capacitatea intrinsecă de a funcționa în medii organice, păstrându-și conformația catalitic activă. Proprietățile structurale și catalitice ale enzimelor în medii neapoase vor fi discutate în continuare în funcție de sistemul de lucru folosit, macroheterogen sau microheterogen, ce diferă prin aspectul macroscopic și prin modul în care se realizează separarea biocatalizatorului și a componentului organic [3].

Biochim. MELANIA-LILIANA ARSENE și dr. biochim. STELIAN NICULESCU, Institutul de Cercetări Chimice București

Sisteme macroheterogene

Activitatea catalitică

O cercetare sistematică referitoare la activitatea enzimelor în medii predominant organice în funcție de concentrația de apă s-a realizat în cazul a trei enzime aparținând unor clase diferite și anume: alcooloxidaza din drojdii, fenoloxidaza din ciuperci și alcooldehidrogenaza din ficat de cal. Enzimele selectate se caracterizează prin faptul că au proveniențe diferite, nu folosesc apa ca substrat, sunt enzime metabolice ce nu au caracteristici de membrană și nici nu sunt corelate în ciclul metabolic, ceea ce le conferă șanse de a fi reprezentative pentru un biocatalizator tipic [4].

Au fost testați, experimental, mai mulți solvenți atât de natură hidrofobică, nemiscibili cu apa (acetat de hexil, octanol, clorură de metilen), cât și solvenți hidrofilici, miscibili cu apa (acetonitril, tetrahidrofuran). S-a constatat că cele trei enzime testate funcționează ca biocatalizatori în diferite medii organice, iar activitatea catalitică a fiecărei enzime crește odată cu mărirea conținutului de apă din mediu, indiferent de solventul folosit. De exemplu, activitatea alcooloxidazei în acetat de etil crește mai mult de 1000 ori prin modificarea concentrației de apă în solvent de la 0,5 la 1,1%.

Valoarea absolută a cantității de apă necesară catalizei variază semnificativ de la un solvent la altul pentru fiecare enzimă în parte. Activitatea alcooldehidrogenazei în prezența a 0,5% apă în mediu hidrofobic de eter izopropilic este mai mare cu 3 ordine de mărime decât în mediu hidrofilic de acetat de metil sau acetonitril, la aceeași concentrație de apă. În mod similar, la concentrația de 0,6% apă, activitatea alcooloxidazei în eter etilic este de 1000 ori mai mare decât în 2-butanol.

Un caz aparte îl constituie lipaza, ea comportându-se diferit de ceilalți biocatalizatori în sensul că funcționează, practic, în toți solvenții organici testați. Sursa din care provine enzima influențează, însă, activitatea catalitică în mod semnificativ. Astfel, s-a studiat capacitatea a trei preparate comerciale de lipază (lipaza pancreatică, lipaza din Candida cylindracea și lipaza din Mucor) de a transesterifica tributirina și heptanolul solubilizat în 2-pentanonă [5]. Dependența vitezei de transesterificare de conținutul de apă din mediul organic arată că, în domeniul 0,02-1% apă, activitatea enzimatică a lipazei pancreatice și a celei fungice este puțin influențată de acest parametru, pe când activitatea din drojdii scade gradual odată cu micșorarea conținutului de apă în același domeniu de concentrație.

Din aceste observații se poate trage concluzia că stratul de hidratare este mult mai puternic legat de molecula lipazei pancreatice decât în cazul celor ce provin din drojdii sau fungi. O posibilă explicație pentru aceste diferențe poate fi aceea că partea exterioară a lipazei pancreatice are caracter hidrofob mai accentuat decât în celelalte cazuri și de aceea va lega mai puternic apa esențială. Luând în considerare mediul lipidic în care funcționează enzima în pancreas, aceasta pare a fi o explicație rezonabilă.

Totuși, trebuie subliniat că în ciuda acestor diferențe toate cele trei tipuri de lipaze prezintă o activitate catalitică semnificativă chiar la procente foarte mici de apă, de numai 0,02%, ceea ce înseamnă că ele funcționează într-un mediu organic cu conținut de 99,98%, iar activitatea enzimatică se menține o perioadă destul de lungă în aceste condiții. S-a demonstrat că reacția nu se datorează numai prezenței proteinei lipsite de activitate enzimatică deoarece în situația în care lipaza este inactivată prin folosirea unui reactiv specific centrului activ, nu se mai înregistrează activitatea catalitică în mediul organic.

Comparând vitezele reacțiilor de hidroliză catalizate de lipază în hexadecan și în apă se constată că ele au același ordin de mărime, ceea ce înseamnă că enzima își păstrează întreaga capacitate catalitică în solvenți organici și nu numai o fracție din aceasta. Rezultatele acestea sugerează că în mediu organic și apos conformațiile enzimei sunt aproape identice, deteminându-se, însă, un grad mai mare de rigiditate în mediu de solvent organic [6].

Alte studii s-au concentrat asupra α-chimotripsinei izolate din pancreas bovin și asupra proteazei din Bacillus subtilis, așa-numita subtilizină Carlsberg [7]. Alegerea lor s-a făcut deoarece "in vivo" ele nu sunt asociate cu membranele biologice, iar rolul lor fiziologic este de a hidroliza proteine solubile în apă, fiind deci enzime al căror mediu natural implică soluții apoase spre deosebire de cazul enzimelor de membrană sau lipolitice care acționează la interfață și care sunt adaptate la mediul neapos. Evidențiindu-se și în acest caz capacitatea lor de a funcționa în medii neapoase, se poate trage concluzia că, în general, nu există motive pentru care enzimele să nu-și mențină activitatea catalitică în mediu organic, cu condiția de a găsi solventul organic și condițiile de reacție adecvate.

Cele mai convenabile medii neapoase pentru reacțiile enzimatice sunt solvenții hidrofobici, datorită faptului că ei nu îndepărtează apa esențială din jurul moleculei de enzimă, conținutul de apă din mediu fiind critic pentru activitatea enzimelor [8]. În cazul solvenților nemiscibili cu apa, concentrația adecvată

de apă pare a fi cu puțin sub limita ei de solubilitate în solvent, deoarece chiar la limită, enzimele tind să formeze fibre care, însă, nu prezintă activitate catalitică.

Experiența numeroșilor cercetători, ce au lucrat în acest domeniu, arată că respectând aceste reguli cel puțin 25 de enzime diferite nu se inactivează total în solvenți organici. Rămâne, însă, de înțeles și de explicat de ce enzimele diferă atât de mult în ceea ce privește sensibilitatea lor la anumiți solvenți. De exemplu, alcooloxidaza funcționează, mai ales, în solvenți nemiscibili cu apa, pe când alcooldehidrogenaza nu este atât de discriminatorie. Mai mult chiar, subtilizina este catalitic activă în dimetilformamidă anhidră, în timp ce nici o altă enzimă studiată, până acum, nu funcționează în acest solvent.

Îmbunătățirea activității catalitice a enzimelor în medii organice se poate realiza prin activarea indusă de inhibitor ("inhibitor-induced activation"), ce presupune liofilizarea enzimei în mediu apos ce conține un ligand, de obicei un inhibitor. În acest mod, în medii neapoase, activitatea chimotripsinei și a subtilizinei a fost de aproape 100 ori mai mare decât cea a enzimei liofilizate în absența ligandului [9,10]. S-a emis ipoteza că prezența ligandului "îngheață" enzima într-o conformație favorabilă, asemănătoare celei din complexul enzimă-substrat, conformație ce este menținută în solvenții anhidri, chiar și după ce ligandul a fost îndepărtat. Acest fenomen, de așa-zisă "memorie" indusă de ligand, se observă numai în mediu organic anhidru, adăugarea unei cantități mici de apă anulându-l în mod ireversibil.

Specificitatea de substrat

Una dintre cele mai importante caracteristici ale catalizei enzimatice în solvenți organici este reprezentată de modificarea specificității de substrat a enzimelor, ce este determinată de capacitatea lor de a utiliza energia liberă de legare cu substratul, principala forță în recunoașterea moleculară. În sistemele biologice, energia netă de legare este dată de diferența dintre energia de legare a substratului cu enzima și cea cu apa. Acest fapt a sugerat posibilitatea de a modifica specificitatea de substrat a unei enzime prin înlocuirea apei cu un alt mediu, de exemplu substituirea cu un solvent organic. În acest caz, energia liberă a legăturii din complexul enzimă-substrat se modifică, afectând atât specificitatea de substrat, cât și activitatea biocatalizatorului [11].

De exemplu, în tranziția de la faza apoasă la cea neapoasă, a fost demonstrată schimbarea afinității chimotripsinei și a subtilizinei față de substrat [4]. În cazul acestor enzime, principala forță ce dirijează legătura enzimă-substrat este reprezentată de interacțiile hidrofobice dintre lanțurile de aminoacizi și regiunea de legare a substratului. Prezența apei fiind strict necesară pentru realizarea acestor interacții, afinitatea enzimelor în solvenți organici față de un substrat diferă semnificativ de cea din mediul apos. Astfel, spre deosebire de comportarea din mediul apos, în octan enzimele prezintă afinitate mai mare pentru substraturi hidrofilice, cum ar fi N-Ac-L-Ser-OMe și N-Ac-L-His-OMe decât pentru un substrat mai hidrofobic, de exemplu N-Ac-L-Phe-OMe.

Folosirea solvenților organici permite utilizarea enzimelor proteolitice într-un număr de reacții de sinteză în care apa, ca reactant, este substituită de alți nucleofili. Chemoselectivitatea acilării enzimatice a compușilor heterofuncționali, cum ar fi aminoalcoolii poate fi controlată de natura grupării acil. Viteza acilării enzimatice a grupărilor hidroxil din 6-amino-1-hexanol cu 2-cloretil butirat, catalizată de lipaza din Aspergilus niger a fost de 37 de ori mai mare decât cea a grupării amino. În schimb, când esterul 2-cloretilic al N-acetil-L-fenilala ninei a fost folosit ca agent de acilare, reactivitatea grupării hidroxil a reprezentat mai puțin de 1/5 din cea a grupării amino. Această inversare a specificității de substrat a fost observată în cazul lipazei pancreatice și a celei din Pseudomonas sp. Deși mecanismul acestui fenomen nu este încă cunoscut, capacitatea de a controla chemoselectivitatea reacțiilor enzimatice este de mare importanță practică.

Stereospecificitatea

În timpul tranziției din apă în solvenți organici, s-a semnalat totodată modificarea enantioselectivității unor enzime [12]. De exemplu, în mediu organic se îmbunătățește enantioselectivitatea lipazelor în reacțiile de esterificare, comparativ cu reacțiile de hidroliză din mediu apos.

S-au semnalat, însă, și, situații în care factorul de enantioselectivitate, definit ca fiind $(k_{cat}/K_m)_L//(k_{cat}/K_m)_D$ este cu 1-2 ordine de mărime mai mic pentru reacțiile catalizate de subtilizină, elastază, α-chimotripsină și tripsină în solvenți neapoși comparativ cu mediul apos. În acest caz, enantioselectivitatea depinde puternic de hidrofobicitatea mediului de reacție, fiind mai mare în solvenți hidrofilici (dimetilformamidă și acetonitril) și mai mică în solvenți hidrofobici (clorură de metilen, eter butilic și ciclohexan). Acest fenomen este explicat prin diferențele dintre energia liberă de transfer în solvenți a

moleculelor de apă din centrul catalitic activ al enzimei în timpul legării L- şi D-izomerilor. S-a emis ipoteza că legarea productivă a L-izomerului eliberează mai multe molecule de apă decât cea a D-izomerului. Luând în considerație că eliberarea apei în solvenți hidrofobici este mai nefavorabilă din punct de vedere energetic decât în mediu hidrofilic şi presupunând că ea reprezintă etapa limitatoare de viteză, se poate trage concluzia că viteza reacției în prezența L-izomerului trebuie să fie diminuată într-un grad mai mare decât în prezența D-izomerului.

Un studiu mai amănunțit a fost realizat în cazul polifenoloxidazei, ce catalizează hidroxilarea fenolilor la catecoli, prin hidrogenarea ulterioară la *o*-chinone. Aceste reacții enzimatice prezintă interes practic deoarece oxidarea regioselectivă a compușilor aromatici este greu de obținut în alte condiții. Folosirea enzimelor în mediu apos a fost, însă, nesatisfăcătoare deoarece în acest mediu *o*-chinonele polimerizează rapid, formând pigmenți poliaromatici, care inactivează enzima [13]. În schimb, cloroformul presaturat cu tamponul corespunzător, se dovedește a fi, însă, un solvent organic adecvat. Polifenoloxidaza hidratată depozitată pe perle de sticlă transformă cantitativ fenolii la chinonele respective, ce pot fi reduse pe cale neenzimatică la catecoli, rezultatul final fiind hidroxilarea regioselectivă a fenolilor. În acest fel a fost complet oxidat N-acetil-L-tirozin etilesterul la chinona corespunzătoare, ce a fost apoi redusă cu acid ascorbic. S-a obținut, cu un randament de 71%, N-acetil-3,4-dihidroxifenilalanin etilesterul (un derivat de la L-DOPA, medicament folosit în tratamentul bolii lui Parkinson). În mediu apos prin același procedeu enzimatic se obține o cantitate foarte mică de produs, care polimerizează rapid, determinând inactivarea biocatalizatorului.

Un alt avantaj al folosirii mediului organic în acest caz este reprezentat de solubilitatea cosubstratului, oxigenul molecular, care este cu aproape un ordin de mărime mai mare în mediu neapos, mărind astfel considerabil viteza de reacție [14].

Termostabilitatea

Mulți autori au semnalat mărirea semnificativă a stabilității enzimei şi, în particular, a termostabilității ei în mediu de solvent organic anhidru. Într-adevăr, procesele, ce determină inactivarea ireversibilă a enzimei (formarea de structuri incorecte, ruperea punților disulfurice, dezaminarea asparaginei şi a glutaminei, hidroliza legăturilor peptidice) necesită apă şi, de aceea, nu se realizează în medii anhidre.

Scăderea activității apei reduce şi mobilitatea moleculelor de proteină şi, în consecință, previne parțial fenomenul de denaturare, care constituie prima etapă în procesul de termoinactivare.

Un exemplu este reprezentat de mărirea semnificativă a stabilității lipazei pancreatice porcine în solvenți organici comparativ cu cea din apă. Astfel, dacă lipaza este inactivată aproape instantaneu la 100°C în tampon, în schimb timpul de înjumătățire a enzimei în tributirină anhidră este de aproximativ 26 h [6].

Structura

Cunoaşterea conformației proteice în mediu de solvent organic este esențială pentru mai bună înțelegere şi utilizare a catalizei enzimatice în acest mediu [15]. Insolubilitatea proteinelor în majoritatea solvenților organici limitează semnificativ numărul de solvenți testați. În cele mai multe studii au fost folosiți ca solvenți ce dizolvă proteinele (dimetilsulfoxidul, dimetilformamida, 2-cloretanolul). Experimental, s-a arătat că acești solvenți interacționează direct cu proteinele, determinând modificări semnificative ale structurii lor. În schimb, alți solvenți organici de tipul poliolilor, cum ar fi glicerolul, 2-metil-2,4-pentandiolul, stabilizează proteinele.

Evidențierea în mediu organic a unei activități enzimatice comparabile cu cea din apă indică faptul că structura lor nu este radical diferită în acești solvenți organici de cea din apă . O importantă informație referitoare la structura stării de tranziție s-a obținut prin aplicarea analizei Hammet la reacția de transesterificare catalizată de subtilizină în mediu neapos. În toți solvenții testați, fie nemiscibili cu apa (eter butilic, alcool terț-amilic), fie miscibili cu apa (acetonă, tetrahidrofuran, acetonitril), rezultatele analizelor au arătat că micromediul stării de tranziție a subtilizinei este același în mediu organic şi în apă.

Prima dovadă directă că structura centrului activ al enzimelor în solvenți organici este similară cu cea din mediu apos a fost obținută recent prin analiză NMR în stare solidă. Astfel, s-a evidențiat menținerea, în acetonă anhidră şi în octan, a structurii tautomerice şi a legăturilor de hidrogen ale imidazolului histidinei din poziția 36, aflată în centrul activ al proteazei α-litice din Lysobacter enzymogenes. În plus, a fost dovedită şi heterogenitatea structurală apreciabilă a populației de centri activi ai enzimei în acești solvenți. În schimb, s-a evidențiat că dimetilsulfoxidul, solventul care inactivează proteaza α-litică, distruge triada catalitică.

Sisteme microheterogene

Capacitatea enzimelor de a-şi păstra activitatea catalitică prin incorporarea lor spontană în micele inverse [16] a fost demonstrată într-un număr destul de mare de experimente. Pentru o categorie de enzime (luciferaza, laccaza, fosfataza acidă, peroxidaza) s-a semnalat că activitatea lor enzimatică se modifică esenţial în timpul fazei de tranziţie în acest sistem (dependenţa de fază). În schimb, există un alt grup de enzime (α-chimotripsina, fosfataza alcalină) a căror activitate enzimatică este nemodificată de tranziţia de fază într-un sistem ternar. S-a sugerat că diferenţele constatate în comportarea enzimelor pot fi asociate cu capacitatea celor din primul grup de a interacţiona cu matricea de surfactant. Se consideră că o trăsătură generală a enzimelor din prima categorie este prezenţa regiunilor de ancorare pe suprafaţa lor, regiuni formate din peptide hidrofobice, molecule lipidice (luciferaza) sau resturi de glucide (fosfataza acidă, peroxidaza, laccaza) şi care "in vivo" determină interacţia lor cu biomembranele. În mod sigur, datorită prezenţei acestor regiuni, enzimele posedă proprietăţi active de membrană.

O reprezentantă a celui de-al doilea grup, al aşa-numitelor enzime independente de fază, este α-chimotripsina care nu interacţionează cu membranele. Proprietăţile active de membrană pot fi induse acestei enzime prin hidrofobizarea artificială a acesteia, respectiv prin adiţia covalentă a acidului 1,2-stearic. Studierea comparativă a activităţii catalitice a enzimei modificate şi nemodificate chimic a permis verificarea ipotezei referitoare la rolul-cheie al grupărilor de ancorare în manifestarea dependenţei enzimatice de fază.

Studierea unor proteaze, cum ar fi α-chimotripsina, tripsina şi pepsina [17], dizolvate în ciclohexan prin intermediul micelelor inverse formate cu ajutorul unui surfactant cationic, clorura de metiltrioctilamoniu, a arătat că spectrele de dicroism circular, UV şi fluorescenţă suferă mici perturbări la nivelul cromoforilor aromatici. Deşi, în aceste soluţii micelare, modificările conformaţionale sunt reduse, în schimb activitatea enzimatică este nulă. Folosind, însă, un sistem ternar diferit, de tipul bis (2-etilhexil) sodium sulfosuccinat (AOT) - solvent organic - apă, se constată nu numai că activitatea enzimatică se conservă [18], dar la grade mici de hidratare se observă chiar o activare, ce se corelează cu mărirea conţinutului în structură helix. În soluţie apoasă, existând la echilibru două forme de α-chimotripsină caracterizate prin activităţi diferite, s-a sugerat faptul că, în micromediu micelar, echilibrul este deplasat spre forma mai activă [19].

Studierea activităţii α-chimotripsinei într-un număr de sisteme micelare a arătat că influenţa surfactantului este deosebit de mare, astfel în soluţiile de micele inverse realizate cu ajutorul surfactanţilor Brij-56 şi dodecilsulfat de sodiu se menţine 85-87% din activitatea în mediu apos, cu Triton X-100 doar 50%, iar în prezenţă de CTAB şi laurat de sodiu enzima îşi pierde total activitatea [16].

Solubilizarea tripsinei în sistem CTAB-cloroform/octan-apă permite păstrarea activităţii proteazice într-o măsură mai mare decât în sistemul ce conţine AOT drept surfactant, diferenţa înregistrată fiind explicată prin interacţiile electrostatice dintre interfaţa micelară şi substrat [20].

Studiind activitatea ribonucleazei în sistem AOT-octan [21], a lizozimului în sistem AOT- sau CTAB-izooctan [22] şi a pirofosfatazei în sistem Brij 56-ciclohexan [23] se constată că aceste enzime sunt active, spectrele de absorbţie UV şi CD neevidenţiind diferenţe comparativ cu mediul apos.

Prin solubilizarea lipazei pancreatice în micele inverse de AOT se realizează hidroliza unui substrat cu catenă mică, tributirina, viteza reacţiei fiind cu un ordin de mărime mai mic decât în cazul trioleinei, substrat cu catenă mare, ceea ce permite compararea specificităţii de substrat a enzimei în condiţiile în care este absentă etapa de adsorbţie a enzimei la suprafaţa substratului [24].

În condiţii optime, nu se decelează diferenţe mari între activitatea alcooldehidrogenazei în apă şi în micele AOT-izooctan-apă în ciuda evidenţierii unor modificări ale proprietăţilor spectroscopice [25]. În schimb, în micele inverse se modifică specificitatea de la alcooli cu 8 atomi de carbon (în mediu apos) la alcooli cu 4 atomi de carbon (sistem AOT-octan), comportament ce poate fi explicat prin modificarea concentraţiei locale a alcoolilor în mediu.

Viteza de oxidare a pirogalolului cu peroxidază în micele inverse de AOT-octan este mărită de 20 de ori comparativ cu reacţia din apă, neînregistrându-se inhibiţie prin substrat [26].

Reacţia de hidroperoxidare a acidului linoleic catalizată de lipoxigenază se caracterizează printr-o afinitate redusă pentru substrat.

Studiile spectroscopice indică faptul că solubilizarea catalazei, izolată din ficat bovin, în micele inverse obţinute cu ajutorul AOT nu produce modificări semnificative în conformaţia lanţului polipeptidic al enzimei şi nici disocierea grupării hem [27].

Modificările spectrale observate, ce indică alterări în mediul local al grupării hem și ale unor aminoacizi aromatici din lanțul proteic după solubilizarea în micele inverse, pot fi rezultatul interacțiilor electrostatice dintre catalază și moleculele de surfactant.

Concluzii

În ultimii ani, s-a demostrat că o mare varietate de enzime sunt catalitic active în solvenți organici. Enzimele studiate până acum sunt diferite ca acțiune (oxidoreductaze, hidrolaze, izomeraze), origini (bacteriene, mucegaiuri, drojdii, plante, mamifere), mase moleculare și structură. În ciuda acestei diversități s-a observat un număr mare de similitudini în comportarea lor. Astfel, enzimele sunt active într-o gamă largă de solvenți și necesită numai o cantitate redusă de apă.

Datorită activității scăzute a apei, enzimele sunt termostabile în solvenți organici anhidri și pot fi folosite luni de zile fără a-și pierde activitatea. Similar cu acțiunea în soluții apoase, enzimele prezintă în solvenți organici specificitate de substrat, ca și stereo- și/sau regioselectivitate. Toate acestea arată în mod explicit faptul că enzimele au capacitatea de a cataliza reacțiile în solvenți organici, transformările enzimatice reprezentând un mare potențial pentru industria alimentară, farmaceutică și chimică.

Bibliografie

1. AYALA, G.A. KAMAT, S., KOMIVES, C., BECKMAN, E.J. și RUSSELL, A.J., Enzyme Engineering,, Acad. Press. New York, **10**, 1992, p. 283
2. COWAN, D.A. și PLANT, A.R., ACS Symposium Series 498, Am. Chem. Soc. Washington D.C., 1992, p. 86
3. ARSENE, M.L. și NICULESCU, S., Rev. Chim. (București), **46**, 1995, p. 531
4. ZAKS, A. și KLIBANOV, A.M., J. Am. Chem. Soc., **108**, 1986, p. 2767
5. ZAKS, A. și KLIBANOV, A.M., Proc. Natl, Acad. Sci. SUA, **82**, 1985, p. 3192
6. ZAKS, A. și KLIBANOV, A.M., Science, **224**, 1984, p. 1249
7. DASTOLI, F.R., MUSTO, N.A. și PRICE, S., Arch. Biochem. Biophys., **115**, 1966, p. 44
8. ARSENE, M.L. și NICULESCU, S., Rev. Chim. (București), **45**, 1994, p. 941
9. RUSSELL, A.J. și KLIBANOV, A.M., J. Biol. Chem., **263**, 1988, p. 11624
10. DABULIS, K. și KLIBANOV, A.M., Biotechnol. Bioeng., **41**, 1993, p. 566
11. ZAKS, A., Biocatalysis for Industry, Ed. J.S. Dordick, Plenum Publ. Co., 1991, p. 161
12. SAKURAI, T., MARGOLIN, A.L., RUSSELL, A.J. și KLIBANOV, A.M., J. Am. Chem., Soc., **110**, 1988, p. 7236
13. GOLDSTEIN, L., Biochemistry, **11**, 1972, p. 4072
14. HALLING, P.J., Dechema Biotech. Conf., **1**, 1988, p. 35
15. SOLLI, N.J. și HERSKOVITS, T.T., Anal. Biochem., **54**, 1973, p. 370
16. LUISI, P.L. și STEINMANN-HOFMANN, B., Immobilized Enzymes/Cells in Organic Synthesis, Acad. Press, 1987, p. 188
17. WOLF, R. și LUISI, P.L., Biochem. Biophys. Res. Commun., **89**, 1979, p. 209
18. MENGER, F. M. și YAMADA, K., J. Am. Chem. Soc., **101**, 1979, p. 6731
19. BARBARIC, S. și LUISI, P.L., J. Am. Chem. Soc., **103**, 1981, p. 4239
20. MARTINEK, K., LEVASHOV, A.V., KLYACHKO, N.L., PANTIN, V.I. și BEREZIN, I.V., Biochem. Biophys. Acta, **657**, 1981, p. 277
21. OSHIMA, A., NARITA, H. și KITO, M., J. Biochem., **93**, 1983, p. 1421
22. GRANDI, C., SMITH, R.E. și LUISI, P.L., J. Biol. Chem., **256**, 1981, p. 837
23. LEVASHOV, A.V., KLYACHKO, N.L., PANTIN, V.I., KHMELNITSKI, Y.L. și MARTINEK, K., Bioorg. Khim., **6**, 1980, p. 929
24. MALAKHOVA, E.A., KURGANOV, B.I., LEVASHOV, A.V., BEREZIN, I.V. și MARTINEK, K., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, **270**, 1983, p. 474
25. MEIER, P. și LUISI, P.L., J. Solid.-Phase Biochem., **5**, 1980, p. 269
26. MARTINEK, K., LEVASHOV, A.V., KHMELNITSKI, Y.L., KLYACHKO, N.L. și BEREZIN, I.V., Science, 218, 1982, p. 889
27. HABER, J., MASLAKIEWICZ, P., RODAKIEWICZ-NOVAK, J. și WALDE, P., Eur. J., Biochem., **217**, 1993, p. 567

Intrat în redacție: 27 II 1996

EUGENIA GH. POP

Uleiuri volatile obținute din noi hibrizi ai genului Mentha

C.Z.: 547. 596. 7 /. 587. 26 /. 458. 2

Composition and yield of oil from a new mint hybrid, obtained by crossing experiments, were investigated in different plant growing conditions, harvesting periods, methods and conditions of extraction and analysis. Oils flavour, especially those obtained by CO_2 - supercritical fluid extraction which preserves plant fragrance,the biological effect, the yield of oil, the plant resistance against drought and diseases, show the superiority of this hybrid as compared to Mentha piperita considered as standard

Genul Mentha, unul din cele mai valoroase și studiate Lamiaceae cuprinde peste 25 de specii și numeroși hibrizi, fiind caracterizat printr-un polimorfism accentuat [1]. Complexul fitochimic format din terpenoide ce apar în uleiuri volatile, glicozide, taninuri, flavonoide, enzime etc.[2] conferă plantelor din acest gen cele mai variate efecte biologice: antiseptic general, anestezic, antalgic, antidiareic, anti-infecțios, antilitiazic biliar, antispastic, antipruriginos, antiviral, stimulator gastric și al sistemului nervos central,stomahic, vermifug, antinevralgic, antireumatic, antiasmatic [3-6].

Pe lângă soiurile de Mentha adaptate condițiilor pedoclimatice ale țării noastre au fost create noi soiuri printre care pot fi amintite soiul Columna[7] și Feldioara Aruginoasa 2 [8].

Cercetările anterioare [9-11] au urmărit studiul compoziției și parțial al efectului biologic a 17 din cei peste 30 hibrizi obtinuți prin hibridare vegetativă, urmată de hibridare sexuată și selecție, în scopul identificării hibrizilor mai performanți.

Această lucrare prezintă studiile efectuate pe uleiul obținut din hibridul nr.17 în perioada 1992 - 1996, în vederea valorificării acestuia.

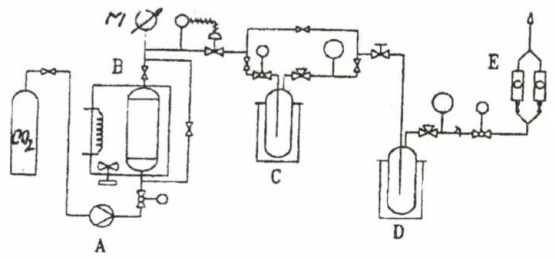
Partea experimentală

Genitorii acestui hibrid au fost Mentha aquatica L, Mentha viridis L, Mentha crispa L, Mentha piperita. Caracterizarea botanică a hibridului a fost efectuată prin analiza microscopică a polenului și studii cariologice de determinare a numărului de cromozomi somatici prin metoda Roberts și Feul gen. [12, 13]

Extracția uleiurilor volatile s-a realizat prin modificarea următorilor parametri:

- metoda de extracție: hidrodistilare [14], antrenare cu abur [15], extracție cu CO_2 supercritic [15-20];
- *p*H-ul soluției [21];
- modul de prezentare a materialului vegetal : proaspăt sau uscat;
- organul vegetal; perioada de vegetație; zona geografică;
- pentru hidrodistilare a fost folosit un aparat Neo-Clevenger, pentru antrenare cu abur o instalație proprie din cupru, iar pentru extracție cu CO_2 supercritic o instalație a cărei schemă este prezentată în figura 1.

Prof. EUGENIA GH. POP , Liceul "Dr. Ioan Mesota" Brașov



A - pompă
B - extractor
C, D - separatoare
E - ieșire CO_2
M - manometru

Fig. 1 Schema instalației de extracție cu CO_2 supercritic

Parametrii extracției cu CO_2 supercritic au fost :

- material vegetal uscat, ambalat în vid în saci de polietilenă , măcinat la ϕ=0,1-0,2 mm;
- CO_2 supercritic p=90-100 atm, t=40-50° C;
- timp de contact: 3 h;

Hidrodistilarea s-a efectuat cu apă distilată timp de 4 h, apoi s-a adăugat soluție de H_2SO_4 1,15M după care s-a reluat hidrodistilarea .

•parametrii fizico-chimici ai uleiului volatil au fost determinați conform normelor Farmacopeii Române ediția a X-a [14]

Indicele de refracție al uleiurilor a fost determinat cu un refractometru Abbe termostatat la 20°C, iar puterea rotatorie exprimată prin α_D^{20} a fost determinată cu un polarimetru Polamat.

Studiul compoziției uleiurilor a fost efectuat prin GC și GC-MS conform tabelului 1

Tabelul 1
PARAMETRII DE LUCRU PENTRU GC ȘI GC-MS

Metoda	GC	GC - MS
Aparat	Carlo-Erba HRGC 5300	Hewlet Packard 5890 II, 5972
Detector	FID (detector de ionizare în flacără)	SMD
Coloană	coloană cromatografică din cuarț, 50mX0,32mm, fază staționară OV-1 metil siliconică	HP-5MS 30mX0,53mmX0,25mm
Gaz purtător	H_2	He
Presiune inițială	0,7 kgf/cm^2	3,0 psi
Injecție	split/splitless	split/splitless
Rație de splitare	1:100	1:100
Volumul probei	0,1µl	0,2µl
Temperatură injector	250°C	injector A: 250°C injector B: 280°C
Domeniul de scanare		35-435 u.a.m.
Viteza de scanare		1 scan/s
Energia de ionizare		70 eV
Program de temperatură	70°C-5min, creștere cu 2,5°C pe min. până la 200°C (1 min) creștere cu 3°C pe min până la 250°C unde se ține timp infinit	de la 50°C creștere cu 5°C pe min până la 150°C unde se menține 10 min

În cazul analizei GC, identificarea picurilor s-a făcut pe baza timpilor de retenție ai etaloanelor pentru condițiile de lucru prezentate mai sus, iar estimarea compoziției cantitative s-a făcut după aria picurilor. În cazul analizei GC-SM componentele au fost identificate folosind banca de date Wiley 6 și datele din literatură privind indicii de retenție Kovats ai terpenoidelor [22].

Pentru determinări preliminare ale conținutului în mentol s-a utilizat spectroscopia IR într-o varianta diferită de cea menționată în literatură [23]. Această metodă se bazează pe faptul că L-mentolul liber și uleiul de mentă prezintă o absorbanță similară într-un anumit domeniu spectral, ceea ce permite trasarea unei curbe de etalonare Absorbanta= f(concentrație).

Au fost parcurse urmatoarele etape:

- înregistrarea spectrului IR al L-mentolului pur sub formă de film din topitură depus pe fereastra de KBr;
- înregistrarea spectrului IR al hexanului și al soluțiilor de L-mentol în hexan de concentrații de la 10% la 50% în domeniul 1200-600 cm^{-1} și determinarea absorbanței la 1044 cm^{-1};
- înregistrarea spectrului IR al uleiului volatil în aceleași condiții.

Studiul preliminar al efectului biologic al uleiului volatil și al apei de cohobație pe tulpini microbiene rezistente la antibiotice a fost efectuat prin tehnica difuzimetrică radială.

Rezultate si discuții

Randamentul în ulei volatil este redat în tabelele 2-6.

Tabelul 2

RANDAMENTUL ÎN ULEI VOLATIL ÎN FUNCȚIE DE PERIOADA RECOLTĂRII ȘI ZONA GEOGRAFICĂ

Data și locul recoltării	04-08-1992, Feldioara	04-08-1994, Bod	04-08-1996, Grid
η ulei V/m frunze uscate (%)	2,30	1,66	2,84

Tabelul 3

DINAMICA ACUMULĂRII ULEIULUI VOLATIL (η V/m FRUNZE USCATE %)

Data	Bod-1994	Grid-1996
04-08	1,66	2,84
10-08	1,84	2,66
15-08	2,53	1,57
28-08	2,12	1,63
05-09	1,47	1,58

Tabelul 4

DINAMICA ACUMULĂRII ULEIULUI VOLATIL ÎN 24 h (23-24-VII,1996 GRID)

η- V/m FRUNZE VERZI REFRIGERATE ȘI PRELUCRATE ÎN 24 h

Ora	18	21	24	6	9	12	15	18
η	0,568	0,517	0,627	0,522	0,540	0,502	0,440	0,45
Obs.	soare	senin	senin	soare	soare	soare	înnourat	ploaie

Tabelul 5

CONȚINUTUL ÎN ULEI VOLATIL ÎN FUNCȚIE DE ETAJUL FOLIAR (η-V/m-%, FRUNZE VERZI, RECOLTATE ÎN GRID ÎN 27-VII-1996, REFRIGERATE ȘI PRELUCRATE ÎN 24 h)

Etaj foliar	0-4	5-8	restul de frunze
η(V/m)	0,633	0,468	0,416

Se observă că în toate cazurile η, randamentul în ulei, este mai mare decât cel indicat în literatură pentru Mentha piperita, luată ca etalon (0,2-0,4 % V/m frunze verzi).

Tabelul 6

RANDAMENTUL ÎN ULEI VOLATIL ÎN FUNCȚIE DE METODA DE EXTRACȚIE

Metoda de extracție	Hidrodistilare apă distilată	Hidrodistilare apă curentă	Hidrodistilare adaos H_2SO_4	Antrenare cu abur direct	Extracție cu CO_2 supercritic
η-V/m frunze uscate	1,66	1,62	1,66+0,49=2,15	1,62	nedeterminat

- plantă recoltată în 04-VIII-1994 la Bod.

Tabelul 7

COMPOZIȚIA ULEIULUI HIBRIDULUI NR 17, DETERMINATĂ PRIN GC, ÎN FUNCȚIE DE METODA DE EXTRACȚIE

Component	Hidrodistilare % arie (a)	Antrenare cu abur % arie (b)	Extracție CO_2 supercritic % arie (c)
α pinen	0,68	0,81	0,45
camfen	0,62	0,07	0,23
β pinen	1,01	2,1	0,62
β mircen	0,81	1,12	0,3
limonen	8,46	8,96	5,03
1,8 cineol	2,18	2,62	1,80
terpinolen	0,67	0,06	6,34
mentonă	17,65	11,26	18,6
izomentonă	2,86	1,74	3,04
izomentol	3,81	3,36	3,17
mentol	37,39	33,97	29,96
acetat de mentil	6,1	10,11	5,91
comp. cu T_R < 16 min %	14,37	16,42	32,23
comp. 16 <T_R< 33 min %	77,56	71,09	64,82
comp. cu T_R > 33 min %	7,7	12,49	2,85

•plantă recoltată în 04-VIII-1994 la Bod

Comparând datele tabelelor 2- 6, reiese că hibridul obținut are un conținut mai bogat în ulei volatil decât cel prevăzut pentru Mentha piperita în Farmacopeea Română ed. a X-a [14].

Din datele tabelelor 3 și 4 reiese că timpul optim de recoltare este începutul lunii august, dimineața. Comparând randamentul în ulei al probelor prelevate în data de 23-VII-1996, ora 18 pe timp însorit cu cele prelevate a doua zi la aceeași oră pe ploaie, reiese importanța luminii în biosinteza și acumularea uleiului volatil.

Din datele tabelului 5 reiese că biosinteza terpenoidelor este mai intensă în frunzele mici și tinere decât în cele mature.

Comparând compozitia uleiului volatil obținut în trei ani diferiți, în același stadiu de evoluție a plantei, cultivată în trei localități diferite, asemănătoare sub aspect climatic, reiese o reproductibilitate relativă a compoziției acestuia (tabelul 8) .

Tabelul 8

COMPOZIȚIA ULEIULUI VOLATIL OBȚINUT PRIN HIDRODISTILARE IN FUNCȚIE DE DATA ȘI LOCUL RECOLTĂRII (% DIN ARIA PICURILOR)

Componenți majoritari	04-08-1992 Feldioara	04-08-1994 Bod	04-08-1996 Grid
mentoli	38,61	37,39	30,83
mentonă	14,99	17,65	10,88
1,8 cineol	10,47	8,46	9,24
acetat de mentil	6,1	6,1	

Tabelul 9

COMPARAȚIE INTRE COMPOZIȚIA ULEIULUI VOLATIL OBȚINUT PRIN HIDRODISTILARE ȘI CO_2 SFE , DETERMINATĂ PRIN GC-SM

Nr. crt.	Compus	% arie HD	% arie CO_2-SFE
1	α-pinen	0,76	1,13
2	β-pinen	2,04	-
3	sabinen	-	2,35
4	β-mircen	1,27	1,24
5	1,8-cineol	9,24	10,03
6	cis-β-ocimen	2,23	2,53
7	trans-sabinen hidrat	-	1,70
8	linalool	1,73	1,75
9	neidentificat	0,27	0,32
10	alloocimen	2,09	2,58
11	1-mentona	10,88	8,68
12	neo-mentol	6,92	7,63
13	1-mentol	23,15	17,40
14	d-neoizomentol	0,76	0,63

Nr. crt.	Compus	% arie HD	% arie CO_2-SFE
15	α-terpineol	0,98	0,61
16	cis-dihidrocarvona	0,31	2,79
17	iso-dihidrocarvona	0,18	2,33
18	cis-sabinen hidrat acetat	-	0,59
19	cis-3-hexenil-2-metil butirat	0,43	0,74
20	neidentificat	0,06	0,21
21	piperitona	7,42	3,91
22	neidentificat	1,01	0,75
23	piperitenona	9,74	9,26
24	neoizomentil acetat	0,84	0,68
25	neodihidrocarveol	2,37	1,64
26	dihidrocarvil acetat	-	2,62
27	biciclοelemen	0,23	0,45
28	neidentificat	0,16	-
29	α-copaen	0,11	0,10
30	β-burbonen	0,80	0,89
31	β-elemen	1,63	1,81
32	neidentificat	0,21	0,20
33	neidentificat	0,78	1,18
34	trans-cariofilen	5,47	5,80
35	β-cubeben	1,03	1,28
36	neidentificat	0,95	1,24
37	trans-β-farnesen	0,49	0,53
38	α-humulen	0,82	0,93
39	epi-biciclo-sesquifelandren	0,58	0,57
40	α-longipinen	0,39	0,34
41	germacren	1,23	1,35
42	α-amorfen	0,58	0,61
43	δ-cadinen	0,32	0,15
44	cariofilen oxid	0,38	-
45	viridiflorol	0,64	0,21
46	α-cadinol	0,16	-

• plantă recoltată în 4-VIII-1996 -Grid

Indicele de refracție variază între 1,4669 și 1,4678 iar puterea rotatorie variază între -34,2420 și -31,9297.

Din analiza spectrului IR al soluției 15% L-mentol în hexan, pare interesant pentru determinări cantitative domeniul 1100-900 cm^{-1}. Analizând spectrul IR al hexanului în domeniul 1200-600 cm^{-1}, se constată că acesta nu are benzi în jurul valorii de 1044 cm^{-1}, banda caracteristică pentru L-mentol.

Din acest motiv, s-a considerat că este mai util acest solvent decât cel indicat în literatură ($CHCl_3$) [15]. Absorbanța soluțiilor de L-mentol în hexan la 1044 cm^{-1} este redată in tabelul 9.

Tabelul 10

ABSORBȚIA ÎN IR A SOLUȚIILOR DE L-MENTOL ÎN HEXAN

Concentrația în metol (C%)	10	20	30	40	50
Absorbanța %	0,2566	0,425	0,615	0,245	1,20

S-a trasat dreapta de etalonare A=f(*C*). Ecuația dreptei calculate prin regresie liniară este : $A=mC+n$, m=0,0227, n=-0,011, factorul de regresie r=0,9926 , se obține A=0,0227C-0,011, sau C= 44,05A_{1044}+0,48.

Comparând valorile găsite prin această metodă cu cele obținute prin GC, pentru conținutul de mentol, se constată o bună corelare (tabelul 10).

Tabelul 11

CONCENTRAȚIA ÎN L-MENTOL DETERMINATĂ PRIN METODA IR ȘI PRIN GC

Absorbanța	C% mentol determinat prin IR	C% mentol determinat prin GC
0,90	40,12	37,39

Studiul preliminar al acțiunii biologice a uleiului volatil și a apei de cohobație pe tulpini rezistente de Eschrichia coli (88) a demonstrat efectul bacteriostatic al ambelor sisteme, mai pronunțat fiind efectul uleiului eteric (tabelul 11).

Tabelul 12

INFLUENȚA ULEIURILOR VOLATILE ASUPRA DEZVOLTĂRII ÎN VITRO A UNOR GERMENI PATOGENI

Agent patogen	Ulei coriandru	Ulei thymus	Ulei eucalipt	Ulei hibrid 17	apă cohobatie
E. Coli (88)	15*	8*	15*	14*	10*

*diametrul zonei de inhibitie a rondelei impregnate cu ulei.

Concluzii

Studiul asupra compoziției uleiului volatil din hibridul cercetat, obținut prin modificarea parametrilor de cultură, recoltare, extracție, analiză, evidențiază stabilitatea compoziției calitative a acestuia și, implicit, determinismul factorului genetic în raport cu factorii de mediu.

Calitățile odorante ale uleiurilor volatile obtinute, în special a celui obținut prin extracție cu CO_2 supercritic, efectul biologic al acestuia, randamentul în ulei volatil, rezistența la secetă și boli a hibridului demonstrează superioritatea acestuia față de Mentha piperita, luată ca etalon.

Bibliografie

1.KOKINI, S., Modern Methods of Plant Analysis,**12**, 1991, p. 64
2.CIULEI I, E. GRIGORESCU, U. STĂNESCU - Plante medicinale- Fitochimie si Fitoterapie, Ed. Medicală București 1993, **2**, p.11
3.VALNET, J., Aromatherapie - Traitement des maladies par les essences des plantes, Ed. Malaine, Paris,1990, p.170
4.PĂUN, E., Sănătatea Carpaților - Ed. F&D Stil Commerce, București, 1995, p.138,235
5.VIRMANI, O. P., Datta S. C. The Flavour Industry, **59**, 1970, p. 111
6.HERRMANN, E., KUCERA L. S., Proc. Soc. exp. biol. med. **124**, nr. 3, 1967, p. 874
7.PĂUN, E., Menta - Ed. Ceres, București, 1975, p. 64
8.KONKA, N., Mentha piperita L "Feldioara Aruginoasa 2", certificat de inventator nr 73457, 17-09-1975
9.POP, E., PEIA, M. și KONDA N, Conferința "Progrese în Chimie și Tehnologie Chimică" , 27-29 oct. 1994, Iași
10.POP, E.,Simpozionul "Plante Medicinale- realizări și perspective "- editia a V-a, Piatra-Neamț 28-29 sept. 1995
11.POP, E., Simpozionul "Cercetarea metodico-științifică preuniversitară- realizări și perspective în domeniul chimiei" Brașov, 26-27 ian. 1996
12.ANGHEL, I.,. TOMA N., BREZEANU A., - Practicum de citologie vegetală, Facultatea de Biologie a Universității București, 1981 p. 77, 84.
13.POP, E.., Pop L., date nepublicate
14.*** Farmacopeea Română- Ed. a X-a, Ed. Medicală București, 1993, p. 617, 1064.
15. ELIU CEAUȘESCU, V., RĂDOIAȘ GH., CĂDARIU I., Odorante și aromatizante - Chimie, tehnologie, aplicații ,. Ed. Tehnică București 1988, p. 147
16.REVERCHON, E., SCHIRALDI A., FANTOZZI P., Fluidi Supercritici: Aplicazioni Agroalimentari , Ed.Raisa, Milano,1993, p.12,83
17.REVERCHON, E., DELLA PORTA G..,The Journal of Supercritical Fluids, **9**, 1996, p. 199
18.REVERCHON, E., TADEO R., DELLA PORTA G., The Journal of Supercritical Fluids, **8**,1995, p. 302.
19.POP, E: - Simpozionul "Cercetarea metodico-științifică preuniversitară-realizări și perspective în domeniul chimiei" Brașov 26-27 ian 1996
20.CHARPENTIER, B. A., SEVENATS, M.R., Supercritical Fluid Extraction and Chromatography- Techniques and Applications , ACS series- Washington DC 1988.
21.SKOPP, K., HORSTER, H., Planta Medica **29**, 1976, p.208
22.DAVIES, N.W., Journal of chromatography ,**22**/151,1990, p.1
23.MIZRAHI, I., JUAREZ, M.A., Riv. Italiana Eppos, **5**, 1980, LXII, p. 245
24.ENZELL, C.R., et all Applications of Mass Spectrometry to Organic Stereochemistry, VCH, 1994 , p.509

Intrat în redacție: 19 VI 1997

EVELINE POPOVICI
AURELIA VASILE
MARIA ALEXANDROAEI
MIHAI CRUCEANU
GHEORGHE MIHĂILĂ

Stocarea energiei solare în sisteme de răcire: vapori de apă - zeolit

C.Z.: 620. 91

This paper deals with some theoretical and practical aspects regarding the "sorbtion - refrigeration" energetic cycle, using molecular sieves to stock the energy in the cooling systems.
A laboratory scale plant, meant for determining the water vapour adsorption heat on NaA and NaX molecular sieves, was conceived and implemented.
The results thus got permitted the theoretical cooling yield calculation, with values ranging 52.2 - 79.72%

Folosirea energiei solare pentru obținerea temperaturilor scăzute în instalații de răcire, a făcut obiectul a numeroase cercetări, care au dus la elaborarea mai multor categorii de cicluri energetice și a numeroase soluții constructive [1].

Astfel, o primă categorie este reprezentată de ciclurile energetice în care energia solară, cu ajutorul celulelor fotovoltaice este transformată în energie electrică, ce poate acționa o mașină frigorifică. Aceste cicluri energetice se caracterizează prin randamente scăzute, 10-15%.

O altă categorie grupează ciclurile energetice în care energia solară este transformată succesiv în energie mecanică și energie electrică, utilizată pentru acționarea agregatului frigorific. Randamentul scăzut al ciclului Carnot al mașinilor frigorifice, care lucrează la temperaturi mici, limitează utilizarea acestora.

Ciclurile energetice, bazate pe ciclul sorbție-refrigerare, sunt mult mai simple și mai eficiente și se bazează pe utilizarea sistemelor de răcire, amoniac-apă sau vapori de apă - bromură de litiu.

Într-un astfel de ciclu, un gaz este sorbit la temperatură joasă într-un sorbent lichid sau solid, care ulterior este încălzit pentru a desorbi gazul de lucru. Presiunea parțială a gazului crește progresiv și poate fi condensat prin răcire într-un condensator. Gazul lichefiat este evaporat la temperatură joasă și presiune parțială mică, și, în acest caz, adsoarbe căldura din mediul exterior și produce refrigerația.

La fiecare ciclu, căldura este extrasă din spațiul de refrigerare (din evaporator) și evacuată în exterior prin condensator, iar întregul ciclu se bazează pe energia consumată în desorber, care este captatorul de energie solară.

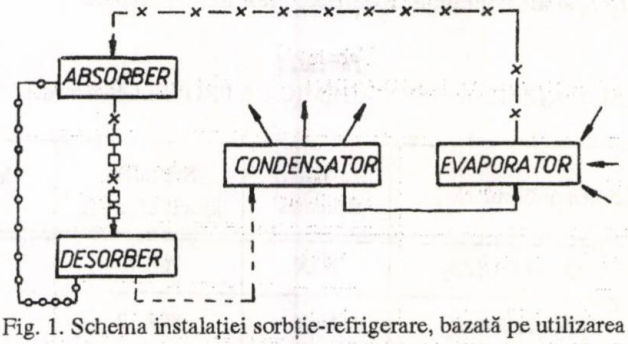


Fig. 1. Schema instalației sorbție-refrigerare, bazată pe utilizarea unui sorbent lichid

Prof. dr. EVELINE POPOVICI; conf. dr. AURELIA VASILE, chim. MARIA ALEXANDROAEI, prof. dr. ing. MIHAI CRUCEANU și prof. dr. ing. GHEORGHE MIHĂILĂ, Universitatea "Al. I. Cuza" Iași, Facultatea de Chimie

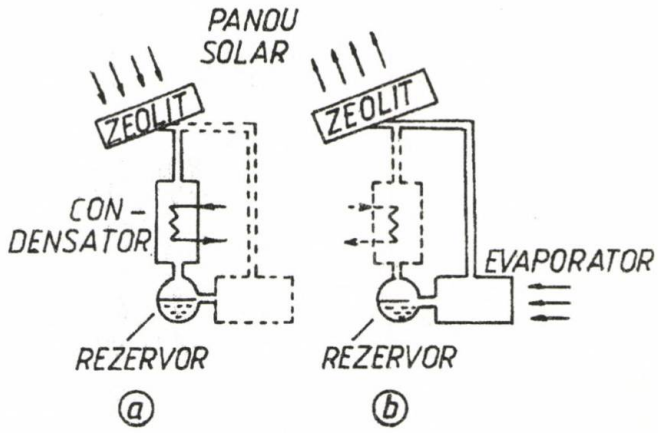


Fig. 2. Schema instalației de răcire în sistemul: vapori de apă-zeoliți. a-ciclul diurn, 8 h; b-ciclul nocturn 16 h. Cu linie continuă s-a reprezentat partea activă în fiecare ciclu

În sistemele cu adsorbanți solizi s-au folosit silicagelul și oxidul de aluminiu [1,2], zeoliții naturali [3-6] și sintetici [7-8]. Adsorbantul, (fig. 2), se plasează în panoul solar, în condiții de etanșeitate, la presiune scăzută. În ciclul diurn (fig. 2 a) zeolitul se încălzește, și la circa 95-100°C începe desorbția apei. Presiunea vaporilor de apă începe să crească progresiv și, când atinge valoarea temperaturii din condensator, vaporii de apă se condensează, iar condensatul se scurge liber în rezervorul de apă. În ciclul nocturn (fig. 2 b), zeolitul din panou se răcește progresiv, presiunea parțială a vaporilor de apă scade și, ca urmare a presiunii scăzute, apa din rezervor pătrunde în evaporator, unde are loc evaporarea cu aport de căldură din exterior, ceea ce produce refrigerația. Vaporii rezultați în evaporator sunt adsorbiți progresiv în stratul de zeolit din panou.

Într-o astfel de instalație randamentul energetic teoretic se exprimă prin raportul procentual dintre căldura de evaporare a apei, în evaporator și căldura de adsorbție a apei în panou.

Dat fiind faptul că zeoliții sunt singurii adsorbanți eficienți [9,10] care fac posibilă funcționarea sistemelor ce folosesc energie solară, iar pe de altă parte dat fiind faptul că randamentul acestor instalații depinde de valoarea căldurii de adsorbție, în lucrarea de față s-a propus determinarea, experimental, a căldurii de adsorbție a vaporilor de apă pe zeoliți de tip NaA și NaX, în condiții apropiate de acelea din panourile solare.

Partea experimentală

S-au testat zeoliți cu structură de tip NaA și de tip NaX, caracterizați prin diverse valori ale raportului molar SiO_2/Al_2O_3 și ale suprafeței specifice, prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1
CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ A PROBELOR ANALIZATE

Proba	Formula oxidică moleculară	Tip structural	Suprafața specifică, m^2/g	Capacitatea de adsorbție statică, moli/100g
1	0,84 Na_2O . Al_2O_3 . 2,69 SiO_2	NaX	768,40	1,10
2	0,98 Na_2O . Al_2O_3 . 2,27 SiO_2	NaX	807,12	1,14
3	0,97 Na_2O . Al_2O_3 . 2,18 SiO_2	NaX	820,41	1,16
4	0,84 Na_2O . Al_2O_3 . 2,09 SiO_2	NaA	587,24	1,28
5	0,98Na_2O . Al_2O_3 . 1,98 SiO_2	NaA	601,87	1,36

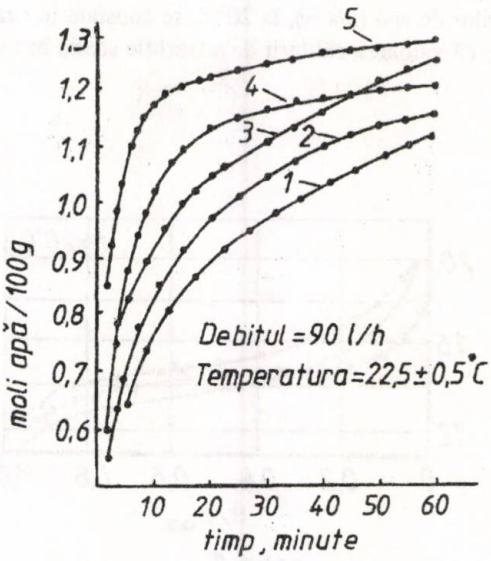


Fig. 3. Capacitatea dinamică a adsorbției vaporilor de apă

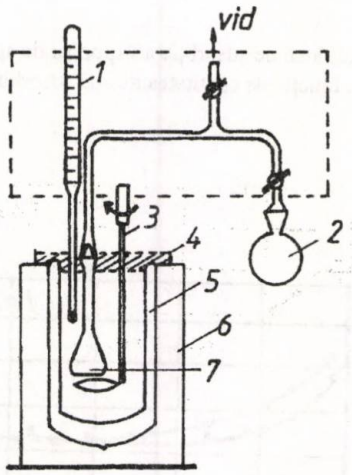


Fig. 4. Schema instalației pentru determinarea căldurii de adsorbție: 1-termometru Beckmann; 2-fiola cu lichid de adsorbție; 3-agitator; 4-capac izolator; 5-vas Dewar; 6-izolație termică; 7-fiola cu zeolit

Valorile capacității de adsorbție statică a vaporilor de apă sunt prezentate în tabelul 1, iar cele privitoare la adsorbția în condiții dinamice în figura 3.

Pentru determinarea căldurii de adsorbție s-a folosit instalația de laborator prezentată în figura 4. Instalația experimentală se compune dintr-un vas Dewar (5), izolat termic, în care se introduce fiola port-probă (7), imersată într-un volum cunoscut de apă. Fiola port-probă se poate pune în legătură cu pompa de vid, sau cu vaporii de apă proveniți din fiola (2), termostatată la 20°C. Variația de temperatură observată în urma adsorbției vaporilor de apă de către zeolit s-a determinat cu ajutorul termometrului Beckmann (1). Zeoliții testați au fost, în prealabil, activați termic la 450°C, timp de 3 h. Metoda de determinare a căldurii de adsorbție este descrisă în [11].

Rezultate și discuții

Studiul adsorbției în condiții dinamice subliniază faptul că stabilirea echilibrului de adsorbție a vaporilor de apă, la temperatura camerei, se face rapid, ceea ce constituie o particularitate importantă a

zeoliților analizați, comparativ cu adsorbanții clasici [1,2].

Reprezentând grafic valoarea căldurii de adsorbție *Qa*[kcal/mol] în funcție de gradul de atingere a echilibrului de adsorbție a vaporilor de apă (a/a ∞), la 20°C, se constată în cazul adsorbției pe zeolit NaX (fig. 5) și respectiv NaA (fig. 6), că valoarea căldurii de adsorbție scade în raport cu gradul de stingere a echilibrului.

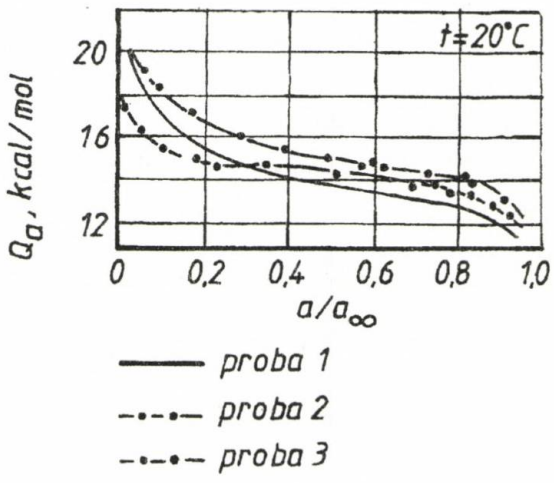


Fig. 5. Variația căldurii de adsorbție a vaporilor de apă pe zeolit NaX în funcție de cantitatea de apă adsorbită

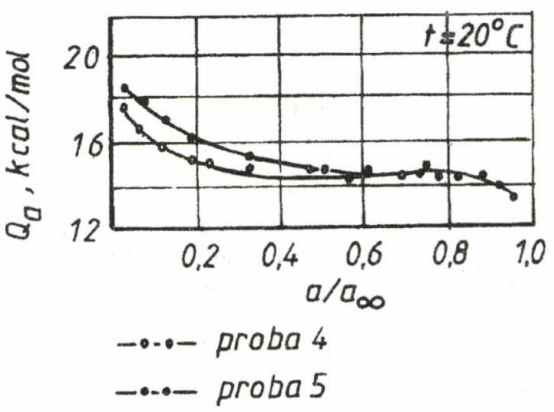


Fig. 6. Variația căldurii de adsorbție a vaporilor de apă pe zeolit NaA în funcție de cantitatea de apă adsorbită

Se constată că în domeniul gradelor mici de acoperire a suprafeței 0,02-0,10, valorile căldurilor de adsorbție sunt sensibil dependente de tipul structural și de valoarea suprafeței specifice.

Tabelul 2

VALORILE RANDAMENTULUI TEORETIC DE RĂCIRE

Proba	Căldura de adsorbție, kcal/kg			Randament teoretic de răcire, %		
	$a/a_\infty = 0,1$	$a/a_\infty = 0,5$	$a/a_\infty = 0,8$	$a/a_\infty = 0,1$	$a/a_\infty = 0,5$	$a/a_\infty = 0,8$
1	1111,0	783,0	735,0	52,20	74,81	79,72
2	1012,2	829,4	783,3	57,89	70,65	74,80
3	856,6	805,0	763,8	68,40	72,79	76,72
4	888,8	808,8	808,8	65,93	72,44	72,44
5	973,3	809,4	809,4	60,20	72,39	72,39

Randamentul termic teoretic, maxim posibil a fi obținut, în cazul utilizării sistemului: vapori de apă-zeolit, în vederea obținerii de temperaturi scăzute (tabelul 2), prezintă valori ridicate pe un domeniu larg al gradului de acoperire a suprafeței.

Dacă la această constatare se mai adaugă și aceea referitoare la stabilitatea termică și chimică deosebită a zeoliților [11] se poate prevedea eficiența utilizării acestora în panourile solare.

Concluzii

Rezultatele experimentale subliniază că, la grade mici de atingere a echilibrului de adsorbție a vaporilor de apă pe zeoliți, se obțin valori ridicate atât ale capacității de adsorbție dinamică, cât și ale căldurii de adsorbție.

Determinându-se valorile randamentului teoretic de răcire se constată că zeoliții cercetați de tip NaA și NaX prezintă proprietăți adecvate pentru o potențială utilizare în panouri solare.

Instalația de laborator concepută permite determinarea căldurii de adsorbție a vaporilor de apă în condiții apropiate celor din panourile solare.

Bibliografie

1. GOBAL, R., HOLLEBONE, F., LANOFORG, C.H. și STRIGEISHI, R., Sol. En., **28**, nr. 5, 1982, p. 421
2. SIZMANN, R. și KHELIFA, N., Rev. Intern. di Heliotechnique, Comples 2 Semestre, 1991, p. 42
3. TCHERNEV, D.T., Natural Zeolites, Eds. E.A. Mumpton, L.D. Sand, Pergamon Press, Oxford, 1978, p. 479
4. AIELLO, A., NASTRO, G., GIODDANO, C. și COLELLA, C., Occurence, Properties and Utilizitation of Natural Zeolites, Akad. Kiado, Budapesta, 1988, p. 763
5. ULKU, S., Introduction to Zeolite Science and Practice, Pergamon Press, 1991, p. 1047
6. SEBESTYEN, K și ZPANKO, L., Occurence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Akad. Kiado, Budapesta, 1988, p. 781
7. BARRER, R.M., Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, Londra, 1978
8. ZUL'FUGAROV, Z.G., Zh. Fiz. Khim., **52**, nr. 10, 1978, p. 2703
9. FEJIS, P., HANNUS, I. și KIRICSI, I., Zeolites, **4**, 1984, p. 73
10. VUCELIC, V. și VUCELIC, D., Chem. Phys. Letters, **102**, 1983, p. 371
11. CRUCEANU, M., POPOVICI, Ev., BÂLBA, N., VLĂDESCU, L., RUSSU, R. și VASILE, A., Site moleculare zeolitice, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1986, p. 185
12. DJIGIT, O.M. și KISELEV, A.V., J. Fiz. Himii, **38**,1984, p. 1791

Intrat în redacție: 1 II 1994

GHEORGHE SEMENESCU
CRISTINA LUCIA POPESCU

Mecanism pentru conducția electronică în soluții de electroliți

C.Z.: 621. 035. 4

A simplified mechanism for the electronic conduction in electrolyte solutions is presented. The important part played by the structure of the interface and molecules in the ions solvation layer, in the electrolyte structure, is also stressed. There is a potential threshold, function of which the electrolyte can choose between a minimum electrical resistance structure variant and one with a high electrical resistance one. The minimum resistance in the electrolytes solutions electronic conduction is achieved based on the multiwire insulated conductor

A fost prezentat un model fenomenologic referitor la conducția electronică a soluțiilor de electroliți în care, din motive de simplificare, s-a făcut abstracție de învelișul de solvatare a ionilor [1].

Prezenta lucrare vrea să clarifice unele aspecte legate de rolul solventului și al adsorbției de contact în asigurarea unei rezistențe electrice minime. Astfel de aspecte sunt corelate cu ideea lui Prigogine referitoare la teoria bifurcațiilor [2].

Ideea conducției electronice a soluțiilor de electroliți este interesantă deoarece reduce diferențele între conductorii de ordinul I și II și deschide perspectiva unor reconsiderări în domeniul electrochimiei și mai ales biolectrochimiei. Convingerea autorului este că multe din neînțelegerile actuale legate de fenomenele electrochimice își au originea în clasificarea defectuoasă și în alte imperfecțiuni legate de teoria legăturii chimice.

Aparatură și mod de lucru

Măsurătorile au fost efectuate cu un sistem electrochimic Princeton Applied Research compus dintr-un Potențiostat - Galvanostat model 273 A, un sistem de achiziții IBM PS-2 și o imprimantă HP - Desk Jet 520. A fost utilizată tehnica voltametriei ciclice. S-a lucrat cu o minicelulă Tacussel (50 ml) prevăzută cu un contraelectrod de platină de 1 cm^2. Drept electrod de referință a fost utilizat un electrod de calomel saturat - PAR. Electrozii de lucru, în suprafață de 1 cm^2, au fost confecționați prin frezare la rece.

Materiale și medii de testare

Au fost testate eșantioane de nichel (CARLO ERBA LOT 0885 G100, COD 464364) în soluții de H_2SO_4 sau KOH 1N și eșantioane din oțeluri inox W4306 și W4006, în soluții de H_2SO_4 1N. Voltamogramele ciclice au fost trasate la 25°C, în soluții aerate, neagitate, proaspăt șlefuite sau neșlefuite, cu sau fără un timp de preelectroliză de 10 min (în domeniul puternic anodic, pentru testele în H_2SO_4 și puternic catodic, pentru testele în KOH).

Teste similare au fost efectuate și în soluții 0,1 M tetrafenil borat de sodiu în dimetilformamidă utilizând doi electrozi de platină și un fir de argint ca referință.

Date preliminare și obiective

Rezultatele anterioare ale unor teste similare [1] au evidențiat voltamograme ciclice obținute pe eșantioane din oțel inox proaspăt șlefuite și neșlefuite, net diferențiate prin valorile disproporționate ale curenților de activare și pasivare (uneori cu șase ordine de mărime).

Dr. chim.. GHEORGHE SEMENESCU și chim. CRISTINA LUCIA POPESCU,, Universitatea Pitești, Facultatea de Științe

S-a presupus atunci că ar fi vorba de o modificare drastică a unei rezistențe în circuit (fie rezistența oxidului R_O, fie rezistența soluției R_S, fie amândouă) [1]. În general, sunt cunoscute metalele a căror peliculă protectoare de oxid are rezistență electrică mare. La acestea, valorile mici ale curenților, ce caracterizează voltamogramele ciclice sunt explicabile. Cât privește însă eșantioanele din fier, nichel și chiar oțel inox proaspăt șlefuit, nu este foarte clar dacă apariția în voltamogramele ciclice a unor curenți de ordinul amperului este legată de scăderea rezistenței oxidului sau rezistenței soluției din celulă. De altfel, diagrame de polarizare, caracterizate prin curenți mari, au mai fost obținute, în condiții identice, și pe eșantioane de inox neșlefuite, la polarizare directă (cu startarea baleiajului de potențial din domeniul prepasiv al voltamogramei) sau la polarizarea inversă (din anodic în catodic) [1].

Rezultatele din literatura de specialitate [3], obținute pe nichel în soluție de KOH 1N, evidențiază, de asemenea, două tipuri de voltamograme ciclice, în funcție de condițiile de obținere: unele caracterizate de curenți mici, de ordinul miliamperilor, obținute pe eșantioane nepolizate și altele caracterizate de curenți de ordinul amperului, obținute pe eșantioane proaspăt șlefuite și cu o preelectroliză, timp de 10 min, în domeniul puternic catodic.

Voltamogramele ciclice caracterizate de curenți mici (de ordinul mA) dar și de curenți mari (de ordinul A) au fost obținute și în soluție de tetrafenil borat de sodiu în dimetilformamidă.

Este însă interesant că, independent de prelucrarea prin șlefuire a suprafeței eșantionului, curenții ce caracterizează voltamograma ciclică pot fi amplificați de mii de ori chiar și numai prin depășirea unui prag critic al vitezei de baleiere a potențialului.

Având în vedere considerațiile făcute [1], unul din obiectivele lucrării îl constituie elucidarea condițiilor în care se produce saltul de curent ce caracterizează voltamogramele ciclice trasate pe același eșantion și care sunt bazele fizico-chimice ale eventualelor modificări ale rezistenței interne a circuitului.

Aranjamente experimentale și rezultate

1. Baleieri ciclice cu viteză de baleiere de 10 mV/s, în domeniul [-1370, +50 mV], în soluții de KOH 1N, pe probe neșlefuite și proaspăt șlefuite de nichel. Determinările au fost efectuate cu sau fără un timp de preelectroliză de 10 min, la -1300 mV [3].

- Pentru eșantioanele proaspăt șlefuite și preelectrolizate la -1300mV, voltamograma obținută este cea prezentată în figura 1, notată "I". Curenții ce o caracterizează sunt de ordinul amperului.

- Pentru eșantioanele neșlefuite și fără preelectrolizare, voltamogramele ciclice obținute sunt de tipul celei prezentate în figura 2, notată "II".

Curenții ce le caracterizează sunt de ordinul miliamperilor.

Astfel de rezultate sunt reproductibile și în concordanță cu cele din literatură [3]. Se poate trage concluzia că valorile curenților obținuți sunt funcție de grosimea stratului de oxid și că rezistența acestuia ar fi cauza diferențelor în curenții asociați voltamogramelor ciclice I și II.

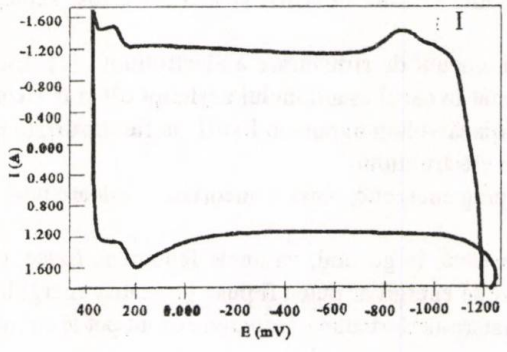


Fig. 1. Voltamogramă ciclică obținută în KOH 1N pe eșantionul de Ni proaspăt șlefuit și preelectrolizat la 1300 mV, 600 s

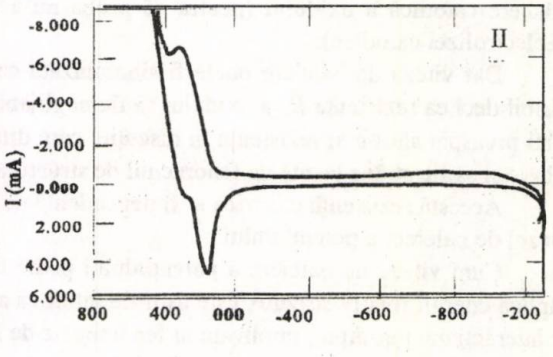


Fig. 2. Voltamogramă ciclică obținută în KOH 1N pe esantionul de Ni neșlefuit și nepreelectrolizat (Vb=4 mV/s)

Tabelul 1

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Viteza de baleiere, mV/s	10	5	7	9	12	11	12	13	11	10	9	12
Rezultate obținute (diagramă de tip I sau II)	I	II	II	II	I	II	I	I	I	II	II	I

2. Baleieri ciclice la viteze de baleiere diferite, pe eșantionul de nichel neșlefuit, în soluții KOH 1N, fără preelectrolizarea în catodic.

Voltamogramele obținute în urma a 12 baleieri, la diverse viteze, sunt prezentate în tabelul 1, în ordinea de obținere.

Rezultate similare au fost obținute și pe eșantioanele de inox în soluție de H_2SO_4 1N.

În astfel de experimente este pusă în evidență o viteză critică de baleiere a potențialului la care sistemul intră într-o "furcă" și are de ales între două variante:

- curent mare, asociat probabil unei rezistențe electrice mult diminuate a sistemului;
- curent mic, asociat cu o rezistență electrică mare a sistemului.

Interpretarea rezultatelor

Aranjamentul experimental 1

Șlefuirea proaspătă a eșantionului de nichel are drept consecință îndepărtarea stratului de oxid și deci o reducere a rezistentei electrice a acestuia. În același sens ar acționa și o eventuală reducere catodică a oxidului în timpul celor 10 min de preelectroliză la -1300 mV (cu toate că mediul este neadecvat și această reducere este discutabilă [3]). Cu atât mai mult, cuplarea șlefuirii mecanice cu eventuala reducere catodică a oxidului ar duce la diminuarea drastică a rezistentei R_o, iar curenții asociați voltamogramei I ar fi în concordanță cu această presupunere.

Rămâne o urmă de îndoială asupra faptului că sistemul, ales special scopului propus, nu ar presupune o rezistență R_o atât de mare, care să justifice diferențele între curenții asociați voltamogramelor I și II. De asemenea, nu se știe nimic în legătură cu energiile de interacție, puse în joc, la nivelul interfeței, în stare de tranziție (rezultată în urma șlefuirii eșantioanelor).

Aranjamentul experimental 2

Existenta unei viteze de baleiere a potențialului la care sistemul să fie pus în situația de a opta (în conformitate cu teoria bifurcațiilor a lui Prigogine) pentru una sau alta din variantele reflectate în voltamogramele I și II, nu are legătură nici cu proaspăta șlefuire a eșantionului și nici cu eventuala reducere catodică a oxidului (pentru că proba nu a fost nici șlefuită proaspăt și nici nu a fost supusă preelectrolizei catodice).

Dar viteza de baleiere poate fi sincronizată cu fenomenul de structurare a electrolitului [1]. Este posibil deci ca rezistența R_o a oxidului să fie neglijabilă, atât în cazul eșantionului neșlefuit cât și în cazul celui proaspăt șlefuit și rezistența în discuție, care diferențiază voltamogramele I și II, să fie localizată în soluție și să fie strâns legată de fenomenul de structurare a electrolitului.

Această rezistență electrică ar fi dependentă de un prag energetic, mascat uneori de o valoare prag a vitezei de baleiere a potențialului.

Cum viteza de baleiere a potențialului poate fi corelată, în general, cu unele fenomene fizice, ce implică energii relativ scăzute, este ușor de intuit că astfel de energii ar putea fi puse pe seama energiilor de interacțiune ion-dipol, implicate în fenomenele de hidratare-deshidratare, fenomene ce nu pot fi străine într-un proces de structurare a electrolitului.

Având în vedere că prin creșterea vitezei de baleiere, poate fi depășit și pragul de potențial, pentru o interacțiune chimică puternică ion-ion, cel mai adecvat pentru sistemul în discuție ar fi un model fizico-chimic care să explice trei probleme:

- modul de realizare a joncțiunii ion-electrod;
- modul de deshidratare a ionilor înaintea structurării;
- modul de realizare a joncțiunii ion-ion la nivelul interfeței mobile [1], care să asigure conducția electronică.

Corelând rezultatele obținute în aranjamentele experimentale 1 și 2 cu existența unor praguri de energie de interacție, rezultă că în cazul eșantionului de nichel proaspăt șlefuit, necesar pentru asigurarea unei rezistențe minime a circuitului (asociată cu curenții mari din voltamograma I) ar fi, în primul rând, realizarea unei joncțiuni directe între ion și substrat în urma unui proces de adsorbție de contact. Acest proces trebuie să cuprindă, cu necesitate, etapa de deshidratare a metalului, deshidratarea parțială a anionului (în cazul polarizării anodice) și respectiv interacții directe ion-substrat. Acest proces ar putea fi determinant pentru întreg procesul de structurare ulterioară a electrolitului, având în vedere că interfața solid/electrolit a avansat cu un monostrat (cel adsorbit) spre electrolit, iar interacțiile ulterioare cu noul substrat au aceeași energetică de adsorbție, la nivelul interfeței mobile [1].

Revenind la adsorbția de contact, la nivelul primului monostrat, este ușor de imaginat că prezența unui strat subțire de oxid în tranziție (în urma șlefuirii), cu afinitate chimică mare pentru anionii OH^- din soluție, face ca pragul energetic necesar deshidratării anionului și substratului să fie cu prisosință depășit, ca urmare a energiei mari de interacție chimică între anion și substrat. La atingerea pragului energetic necesar realizării adsorbției de contact poate contribui și creșterea vitezei de baleiere, care imprimă ionilor o energie cinetică suficient de mare încât să producă chiar și numai deshidratările necesare. Același lucru este valabil și la aplicarea bruscă a unui suprapotențial, care, în fond, echivalează cu o viteză infinită de baleiere.

Prin urmare, la nivelul planului Helmholtz interior (PHI) poate avea loc o adsorbție de contact care, în concordanță cu teoria interfeței mobile [1], este determinantă pentru evoluția ulterioară a structurării electrolitului.

Mecanism pentru conducția electronică în soluții de electroliți

Apa este cel mai comun solvent și rolul ei în natură este încă insuficient înțeles. Din punct de vedere electric apa este un dielectric cu constanta dielectrică egală cu 78, dar, în câmpuri electrice puternice, aceasta poate să scadă foarte mult. Molecula de apă este un dipol electric și este puternic polarizabilă [4-6].

Caracterul polar al moleculei de apă precum și disponibilitatea pentru interacție a perechilor de electroni neparticipanți ai oxigenului fac ca, în soluție apoasă, legătura covalentă în HCl, de exemplu, să fie scindată.

Aceleași proprietăți ale moleculei de apă duc la stabilizarea unor perechi ionice de semn contrar (fig. 3).

În ambele cazuri, molecula de apă este mediator în asigurarea transferului de sarcină interionic [1], mai ales în condiții de polarizare puternică, în câmpul celor doi ioni. Este motivul pentru care, ionii în soluție sunt asociați și se mișcă perechi, în acord cu teoria lui Bjerrum [4].

Apa își oferă disponibilitatea electronilor neparticipanți ai oxigenului spre a fi ridicați energetic și ridică totodată la energii superioare electronii diponibili ai anionilor, cu care interacționează, favorizând transferul interionic de sarcină într-o primă fază și probabil formarea unor benzi de conducție, la nevoie [1].

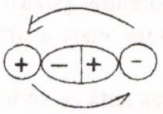


Fig. 3. Stabilizarea unei perechi ionice prin intermediul unei molecule de apă

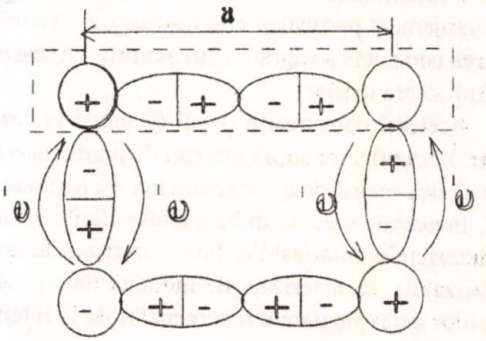


Fig. 4. Stabilizarea dipolară a stratului interionic biolecular de apă "a"

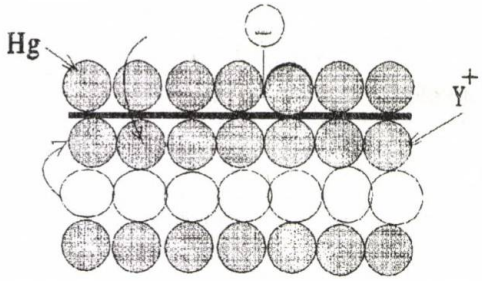


Fig. 5. Structură simplificată a interfeței polarizabile Hg-electrolit la suprapotențial ușor catodic

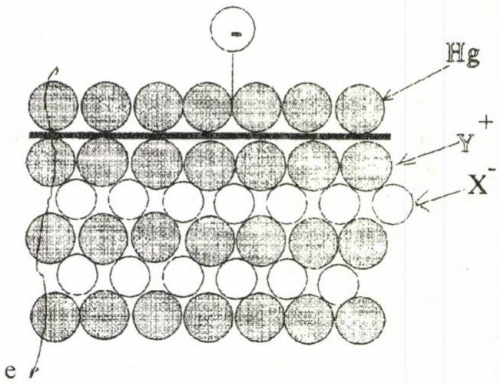


Fig. 6. Structură simplificată a interfeței polarizabile Hg-electrolit la suprapotențial puternic catodic

Între perechi ionice, stabilizarea sistemului se poate face prin două sau mai multe molecule de apă (fig. 4), caz în care, evident, are loc și o stabilizare dipolară a apei în stratul "a".

Situația din figura 3 și mai ales cazul în care unul din ioni este înlocuit cu electrodul metalic polarizat, este cel care poate fi corelat cel mai bine cu scăderea drastică a constantei dielectrice a apei.

Cazul din figura 4 (asociat cu stabilizarea dipolară a apei) este cel corelat cu menținerea constantei dielectrice a apei la valoarea sa nominală.

Mai multe modele pot fi avansante pentru structurarea electroliților în zonele adiacente electrozilor, în condiții de stabilizare energetică a ionilor și dipolilor apei. Câteva încercări vor fi făcute și în cele ce urmează dar numai un calcul riguros de energie de interacțiune va indica modelul cel mai apropiat de realitate.

Cazul interfeței polarizabile metal-electrolit

Este un caz particular ce se rezumă, practic, la intefața mercur-electrolit. Aplicarea unui suprapotențial de până la 1,5-2 V face ca prin interfață să nu treacă curent electric, de unde și denumirea de electrod polarizabil.

Se presupune un caz particular, convenabil ales când, la aplicarea unui suprapotențial negativ suficient de mare interfeței mercur-electrolit, învelișurile de hidratare ale metalului și ionilor din imediata vecinătate sunt îndepărtate și suprafața metalului omogen este compact acoperită prin adsorbție de contact. Structura interfeței este sugestiv redată, în imaginea din figura 5 (suprafață ocupată cu un strat de cationi la nivelul PHI și straturi alternative de anioni și cationi către electrolit, sosite în tandem). Este ușor de observat cum transferul de sarcină dinspre metal spre electrolit (favorizat, la prima vedere) este stopat prin acest aranjament particular, contra-câmp, al straturilor alternative de anioni, determinat de omogenitatea și ocuparea compactă a suprafeței mercurului. Această tendință ar fi mai mult accentuată dacă s-ar ține seama și de hidratarea ionilor.

Aceleași considerații pot fi făcute și în cazul aplicării unui suprapotențial pozitiv electrodului de mercur. În cazul unor supraponteniale foarte mari s-ar putea imagina o distorsionare a structurii din figura 5 care să dea seamă de o eventuală trecere a curentului (fig. 6).

În această viziune trebuie aduse clarificări în legătură cu diferențierea netă ce se impune a fi făcută între interfețele polarizabile, bine caracterizate de modelele clasice de strat dublu electrochimic și cele nepolarizabile, caracterizate de modelul de strat dublu mixt de electrod și trebuie subliniată inexistența condițiilor de exploatare a fenomenelor de la interfața Hg-electrolit la interfața heterogenă solid-electrolit [4-8].

Cazul interfeței nepolarizabile solid-electrolit

Este interfața descrisă bine de modelul de strat dublu mixt de electrod [8], respectiv interfata heterogenă ce conține centri activi acceptori și donori pentru specii ionice donoare și acceptoare din soluție. Este cazul tipic al interfeței metal-oxid/electrolit, în care centrii acceptori și respectiv donori sunt pozițiile oxidice superficiale $M^{\delta+}$ și $O^{\delta-}$.

Este tipul de interfață căreia i se modifică potențialul la trecerea unui curent electric. O astfel de interfață prezintă anumite particularități, derivate din faptul că metalele sunt acoperite cu oxizi sau săruri insolubile de tip izolator, semiconductor și uneori cu pronunțat caracter metalic, cu grosimi ce depind de condițiile de formare, pe care adsorbția de contact se realizează numai în condiții bine definite de compoziție, concentrație, suprapotențial sau temperatură.

Din punct de vedere electrochimic sistemul izolator/electrolit nu prezintă interes.

Pentru simplificare se consideră doar interfața metal-oxid/electrolit (în care R_0 este neglijabilă), iar electrolitul se consideră de tip X^-Y^+.

Un astfel de sistem merită a fi studiat din punctul de vedere al particularităților realizării adsorbției de contact și apoi din punctul de vedere al realizărilor joncțiunilor ion-ion, ca suport pentru conducția electronică prin soluție [1]. Va fi urmărită evoluția unui astfel de sistem în cursul unei polarizări anodice, începând cu potențialul în circuit deschis.

1. În circuit deschis este posibil să existe sau să nu existe adsorbții de contact la interfață. În cazul când acestea sunt prezentate există două posibilități (pentru un oxid omogen și mediu omogen):

a) Anionii X^- și cationii Y^+ sunt contact adsorbiți, având ca unic efect slăbirea legăturii M-O, mergând până la dizolvarea oxidului (cazul soluțiilor de acizi) [8]. Prin aplicarea unui ușor suprapotențial anodic se poate evalua viteza de coroziune luând în considerare parametrii furnizați de maximul de activare [8].

b) Numai unul din cei doi ioni (de exemplu anionul) este specific adsorbit pe suprafața oxidului, caz în care fenomenul de dizolvare este stopat prin blocaj anionic și sistemul se găsește în stare de pasivitate spontană sau naturală [8]. Este, de exemplu, cazul unui oțel inox bogat în crom plasat în H_2SO_4 1N. Configurația interfeței este asemănătoare cu cea imaginată pentru domeniul pasiv al diagramei de polarizare [8].

2. În circuit închis pot fi activate absorbții specifice ale anionilor și cationilor (care n-au existat la potențialul de coroziune) prin aplicarea unui suprapotențial adecvat. Absorbțiile de contact prezente în circuit deschis pot fi afectate la rândul lor în două moduri, prin aplicarea unui suprapotențial pozitiv:

a) Dacă, doar cationul este ireversibil adsorbit, la potențialul de coroziune, este evident că, prin polarizare anodică ușoară, anionul poate fi activat printr-o adsorbție de contact și metalul (în starea inițială de pasivitate spontană) intră în domeniul activ și se poate dizolva [8].

b) Dacă în circuit deschis ambii ioni X^- și Y^+ sunt contact adsorbiți și concură la dizolvarea oxidului, atunci, prin aplicarea unui suprapotențial anodic se instaurează fenomenul de pasivare artificială prin desorbția speciei Y^+ și menținerea în stare adsorbită a speciei X^- (la depășirea unei valori prag a suprapotențialului) [8]. Configurația interfeței este cea caracteristică domeniului pasiv al diagramei de polarizare [8]. Este cazul care ne interesează.

În domeniul pasiv al diagramei de polarizare curentul rămâne practic constant în ciuda creșterii uneori apreciabile a valorii suprapotențialului. Fenomenul a fost asociat cu creșterea rezistenței soluției în urma unui proces de structurare în câmp a acesteia [1].

Se presupune o valoare a suprapotențialului anodic corespunzător începutului domeniului pasiv al diagramei de polarizare [8]. Adsorbția de contact a anionului a fost realizată prin unul din modurile discutate.

Domeniul activ și începutul domeniului pasiv al diagramei de polarizare constituie acea zonă sensibilă în care sistemului i se oferă două alternative de evoluție: o structurare a electrolitului cu rezistență electrică mare (asociată curenților mici din diagrama II) sau o structurare cu rezistență electrică mică (asociată curenților mari din diagrama I).

Luând în considerare fenomenele de hidratare ale ionilor și depășirea unor praguri energetice pentru interacțiile ion-dipol, respectiv interionice, ar exista un suport acoperitor pentru ambele alternative:

- o structurare de ioni hidratați, ce implică stabilizări energetice prin asocieri ion-ion, ion-dipol și dipol-dipol, ar justifica rezistența mare intervenită în circuit și ar fi în concordanță cu mecanismul (β) de conducție [1]. În acest caz constanta dielectrică a apei nu este în totalitate afectată, există numeroase posibilități de "scurtcircuitare" în spațiul tridimensional structurat și este imposibilă realizarea de joncțiuni interanionice sau intercationice directe, ca în mecanismul (α) de conducție;
- o structurare de ioni parțial hidratați favorizează realizarea joncțiunilor directe interanionice sau intercationice (ca suport pentru conducția electronică de tip α), la nivelul interfeței mobile, după depășirea pragului energetic necesar transferului de electroni, ($X^- \longrightarrow X^*$) [1].

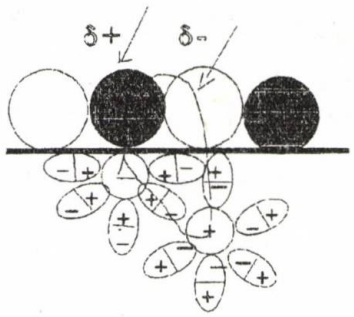


Fig. 7. Aranjamentul interfacial al unei perechi ionice la suprapotențial anodic situat sub pragul adsorbției de contact și al transferului interanionic de sarcină

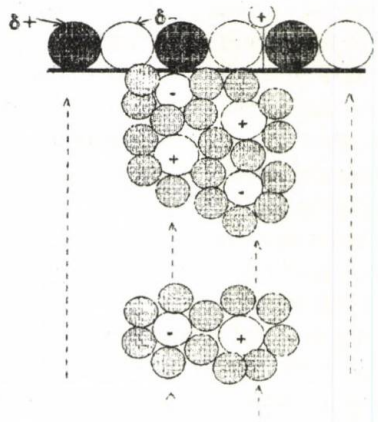


Fig. 8. Aranjamentul structural direcționat al perechilor ionice la un suprapotențial anodic situat sub pragul transferului interanionic de sarcină

Prin urmare, depășirea acestui prag de potențial (mascat uneori sub aparența unui prag al vitezei de baleiere a suprapotențialului) este definitorie ca sistemul să adopte această a doua alternativă.

Cazul unei viteze mici de aplicare a suprapotențialului

Se presupune din nou că suprapotențialul aplicat plasează sistemul la începutul domeniului pasiv al diagramei de polarizare [8] și adsorbția de contact a speciilor anionice donoare a fost realizată ca în figura 7. (Tot așa de posibil este ca adsorbția să fie realizată prin intermediul unei molecule de apă în acest caz). Este evident că în timpul chemosorbției anionului, interacția sa cu cationul pereche slăbește. Acesta are însă posibilitatea și își intensifică interacția (prin intermediul moleculei polarizate de apă) cu centrul activ donor $O^{\delta-}$. În final are loc o stabilizare cuadrupolară între doi centri superficial activi (vecini) și doi ioni de semn contrar, din soluție (fig. 7).

Acest lucru este posibil doar în cazul interfeței heterogene solid-electrolit, deci la nivelul stratului dublu mixt de electrod [8] și aceasta este esența activității catalitice și electrocatalitice a suprafeței (spre deosebire de cazul interfeței omogene mercur-electrolit (fig. 5).

La viteză mică de baleiere, suprapotențialul aplicat poate fi tot timpul sub valoarea de prag necesară transferului interanionic de sarcină prin soluție (fig. 11). La aceasta contribuie și căderea de potențial pe o rezistență formată în cursul structurării. În astfel de condiții, tandemul anion-cation sosește la interfață mai degrabă orin difuzie decât prin migrare, iar orientarea în câmpul superficial se face ca în cristalul ionic, ușor deformat (structura cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic) (fig. 8).

În continuare, pentru simplificarea figurilor moleculele de apă vor fi simbolizate prin cercuri.

La început, procesul de structurare este amorsat preferențial în punctele în care adsorbția de contact se realizează cel mai repede și continuă cu rapiditate, unidirecționat (către celălalt electrod) pentru închiderea circuitului, printr-un mecanism de conducție de tip β [1] (fig. 9).

Structurarea unidirecțională, în câmp, este rapidă deoarece deplasarea ionilor are loc pe spații restrânse (mai mult o reorientare a lor). Ea are loc la nivelul interfeței mobile n-n' (fig. 9), iar pe măsura creșterii suprapotențialului, rezistența soluției crește prin structurare tridimensională, ca în cristalul ionic [1].

Cel mai probabil, stabilizarea structurală finală se realizează prin intermediul unei singure molecule de apă, puternic polarizată, pe fondul unor numeroase posibilități de "scurtcircuitare" ce duc la creșterea lui R_S (în toată soluția sau pe direcții preferențiale).

Cazul unei viteze mari de aplicare a suprapotențialului

Sub aparența creșterii vitezei de aplicare a suprapotențialului poate fi realizată condiția depășirii pragului de potențial necesar interacțiilor interanionice directe ($X^- \rightarrow X^*$), ca suport al conducției electronice prin mecanism (α) [1]. Este vorba, de fapt, de o polarizare atât de puternică a anionului chemosorbit (fig. 7) încât din donor de electron să devină acceptor prin intermediul unor specii de tranziție, activate [9-10]. Este posibil ca acesta să fi ridicat un electron în banda de conducție a metalului. El a disponibilizat astfel un orbital, interfața s-a deplasat cu un monostrat spre soluție (schimbându-și totodată structura), de la 1-1' la 2-2' (fig. 10) și procesul de structurare este inițiat prin mecanism (α).

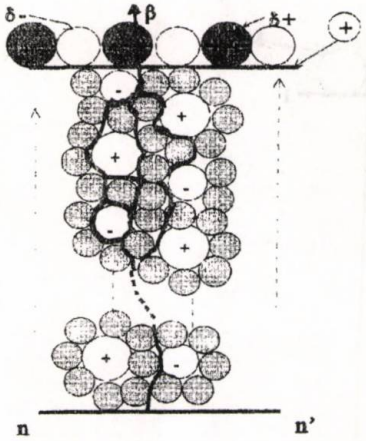


Fig. 9. Mecanism electronic de conducție tip β pe suportul structural din figura 8

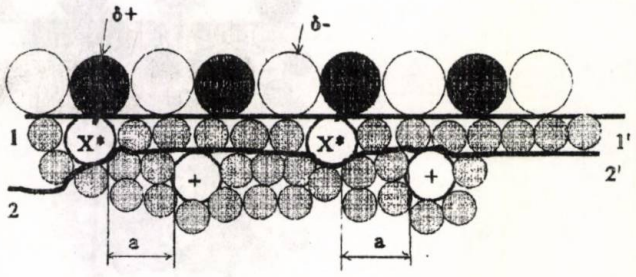


Fig. 10. Aranjament interfacial al unei perechi ionice la un suprapotențial anodic superior pragului necesar transferului interfacial de sarcină cu realizarea adsorbției de contact (interfața a avansat cu un monostrat din 1-1' în 2-2'

O consecință imediată a joncționării directe anion-metal cu formarea unei benzi comune de conducție, este slabirea interacției acestuia cu cationul asociat. Acesta își formează învelișul său complet de hidratare. Apare astfel, un strat izolator concentric "a" (fig. 10), format din doi dipoli stabilizați de apă între foștii asociați (sosiți în tandem și stabilizați inițial printr-o singură moleculă de apă (fig. 7, 8).

Pe de altă parte, vacanța creată pe noul centru superficial activ X^* nu poate fi ocupată decât printr-un transfer electronic de la un alt donor din soluție (care nu este altul decât același anion X^-). Prin urmare, indiferent că noua pereche anion-cation din soluție, vine spre suprafață prin migrare sau difuzie, șansa ei de integrare în structură este cea din figura 11.

Interfața mobilă se schimbă din 2-2' în 3-3', structura zonei "a" se menține aceeași și sunt create condițiile pentru transferul interanionic monofilar de sarcină conform mecanismului (α) de conducție [1] (fig. 12). În continuare, structurarea decurge prin același mecanism, unidirecționat și rapid, la nivelul interfeței mobile care se deplasează din 3-3' pe linia n-n' (fig. 12).

În zona anodică, influența cationilor "sechestrați" este aparent inhibată, stabilizarea lor realizându-se prin molecule de apă. Ei însă pot fi reactivați la nevoie, prin poziția privilegiată ce o dețin (în apropierea foștilor contraioni de asociere) și joacă rolul unui strat stabilizator de rezervă.

Energia necesară transferului de sarcină $X^- \rightarrow X^*$ (ce-și are originea în depășirea unui prag în suprapotențialul aplicat interfeței) depășește cu prisosință pragul energetic necesar deshidratărilor parțiale ale ionilor la nivelul interfeței mobile.

Printr-un astfel de mecanism (α) conducția electronică se realizează cu rezistență electrică minimă și pragul supracritic de potențial necesar transferului interanionic de sarcină este ușor de menținut (căderea de potențial pe rezistența formată este mică).

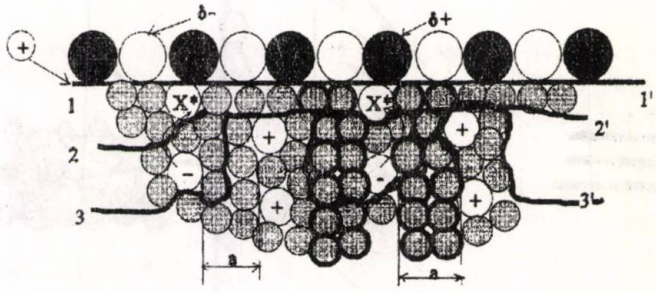


Fig. 11. Aranjament structural direcționat al perechilor ionice la un suprapotențial anodic superior pragului necesar transferului interanionic de sarcină (interfața avansează din 2-2' în 3-3' etc.)

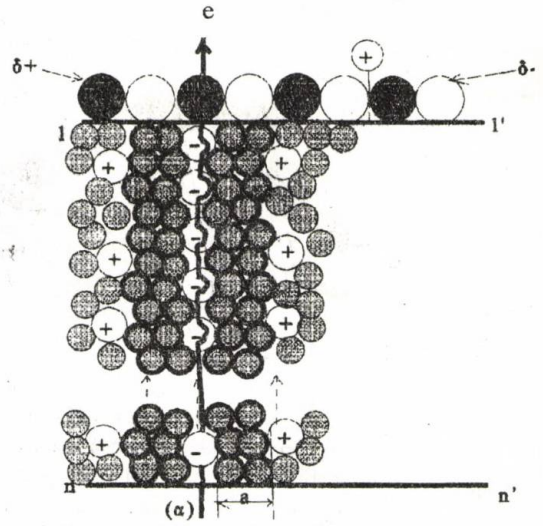


Fig. 12. Mecanism electronic de conducție tip (α) pe suportul structural din figura 11

Și în acest caz (fig. 12), structurarea este unidirecțională, preferențial de pe pozițiile superficiale cele mai favorabile adsorbției de contact. Prin urmare, dacă potențialul aplicat este menținut la valoarea supracritică (direct sau prin baleiere) structurarea electrolitului adoptă varianta din figura 12 (model asociat curentului cu rezistență electrică minimă din diagrama I), iar dacă potențialul aplicat este sub valoarea critică, structurarea se face conform variantei din figura 9 (model asociat curentului scazut din diagrama II).

Se pare deci, că cel puțin în faza de început și mai ales în acest al doilea caz (fig. 12-14) conducția este de tip conductor izolat multifilar.

Dar închiderea circuitului presupune doi electrozi. Joncțiunea la nivelul interfețelor mobile corespunzătoare zonelor catodice și anodice se face în partea mediană a electrolitului, unde transferul interionic de sarcină poate fi mediat prin molecula de apă (fig. 13-15). Mai întâi ar fi normală o optimizare a numărului de "căi" conductoare între cei doi electrozi în funcție de concentrația soluției, iar într-o etapă ulterioară, o optimizare a contactelor, la nivelul interfețelor mobile, în zona mediană a soluției. Această ultimă etapă s-ar putea realiza prin activarea contraionilor din straturile adiacente (o destabilizare a stratului "a", ca în figura 16. Această încercare de restructurare este de scurtă durată pentru că ar crea în zona mediană a electrolitului o creștere a rezistenței electrice (mecanism β de conducție), în fața căreia sistemul reacționează prompt. El preferă ca destabilizarea stratului "a" și restructurarea, ce antrenează contraionii de rezervă, să se facă în zona electrozilor. Astfel are loc o restructurare dinamică, tridimensională începând cu zona electrozilor.

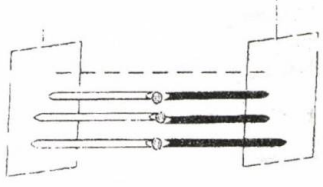


Fig. 13. Schemă simplificată pentru conducția electronică tip (α) (conductor izolat)

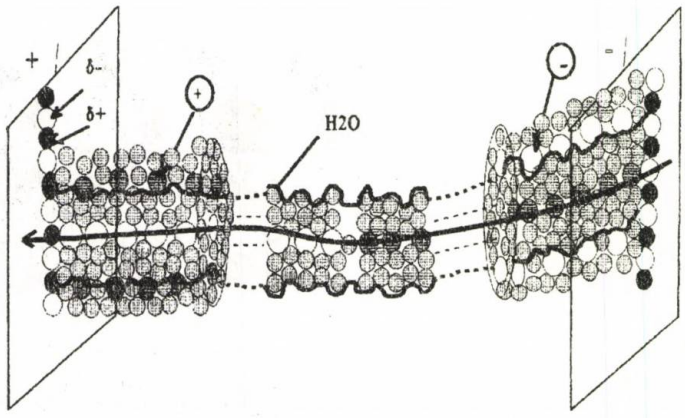


Fig. 14. Detaliu pentru aranjamentul structural tip "conductor izolat monofilar" ca suport fizic pentru conducția electronică tip (α)

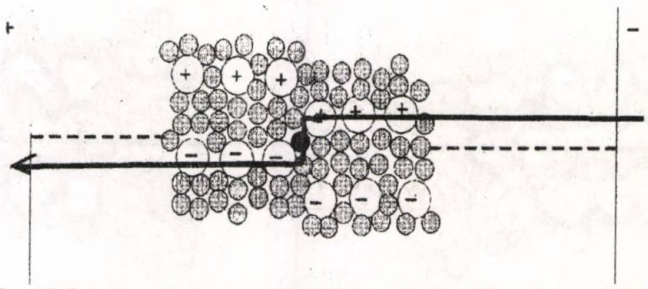


Fig. 15. Joncțiune în zona mediană, între cele două "interfețe mobile"

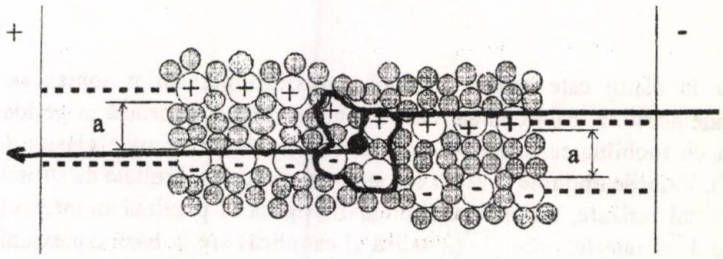


Fig. 16. Situația improbabilă de destabilizare a stratului izolator "a"
la nivelul joncțiunii celor două interfețe mobile

Ea este asociată cu o creștere progresivă de rezistență pe măsura creșterii potențialului și în funcție de concentrație poate să cuprindă tot spațiul dintre electrozi (fig. 17). Această creștere a rezistentei electrice, prin restructurarea electrolitului, strâns legată de creșterea suprapotențialului, este cauza pentru care, în domeniul pasiv al diagramei de polarizare, curentul rămâne practic constant [8].

În realitate, mecanismul structurării este mult mai complex și dependent de condițiile de lucru, concentrație, viteză de baleiere a suprapotențialului etc.

La baleierea inversă a potențialului este normal ca destructurarea să fie un fenomen tot atât de complex și invers structurării. Procesele de structurare-destructurare sunt strâns legate de fenomenele electrochimice oscilante caracteristice domeniului pasiv al diagramei de polarizare [1]. Creșterea potențialului peste pragul transpasiv al voltamogramei [1] este echivalent depășirii pragului de electroliză și pe fondul structurării din figura 17, începe declanșarea proceselor faradayce pe electrozi și posibil în zona adiacentă.

Structurile din figurile 9 și 12 sunt structuri rigide, consolidate pe masura creșterii suprapotențialului. La depășirea pragului de electroliză structura din figura 9 poate trece într-o structură de tipul celei din figura 12. O trecere inversă este însă puțin probabilă în acest domeniu de potențial.

Structurarea din figura 9 însă, nu diferă prea mult de situația electrolitului concentrat în circuit deschis. Deci, o întrerupere a circuitului în varianta structurală din figura 9 (asociată conducției de tip β) surprinde sistemul aproape de nivelul de energie minimă, din punct de vedere termodinamic. O întrerupere a circuitului în varianta structurală din figurile 12-17 (asociată conducției de tip α) surprinde sistemul în stare de instabilitate termodinamică, dar cu posibilitatea rapidă de stabilizare prin reorientări sau rotații, pe spații restrânse, ale perechilor ionice.

Discuții

În susținerea unui model unic de conducție electrică [1], a fost prezentată o variantă considerată simplificată, a unui mecanism pentru conducția electronică prin soluții de electroliți, având ca obiectiv doar distragerea atenției de la clasicul mecanism ionic care, de fapt, este valabil peste pragul de electroliză.

Este un model dinamic ce pleacă de la o distribuție normală a ionilor în soluție în care structurarea cu adoptarea variantelor de conducție α și β, depinde doar de depășirea unui prag de potențial necesar transferului interionic de sarcină.

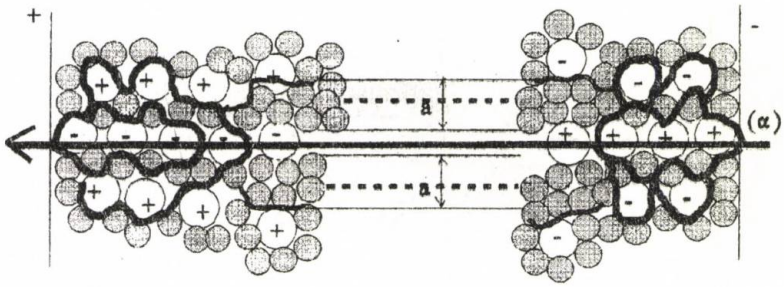


Fig. 17. Început de restructurare a electrolitului în zona electrozilor. Are loc o destabilizare treptată a stratului "a" și o creștere a rezistenței electrice pe măsura creșterii suprapotențialului

Structurarea în câmp este rapidă datorită deplasării perechilor ionice pe spații restrânse și mobilităților mari ale acestora. Mobilitatea reală a ionilor trebuie surprinsă în perioade de tranziție și nu trebuie confundată cu mobilitatea măsurată prin metodele electrochimice clasice (de exemplu metoda "interfeței mobile"). Valorile obținute în acest caz sunt valori tardive limitate de structurările deja produse.

Dintre cele două variante, varianta structurală din figura 11 prezintă un interes special prin faptul că joncțiune între cele două interfețe mobile (anodică și catodică) are la bază conexiuni de "tip sinaptic" în care molecula de apă joacă rolul mediatorului chimic (fig. 13, 14). De altfel și reprezentarea din figura 12 este similară unei "dendrite" anorganice în care "mielinizarea" este asigurată prin straturi biomoleculare de apă stabilizată dipolar. Stabilitatea acestui sistem anorganic structurat, (capabil "de a crește" și chiar de a "recepta" semnalele de la nivelul interfeței mobile) este total dependentă de menținerea suprapotențialului la o valoare adecvată.

Nu același lucru se întâmplă în cazul unei structurări în soluții de macroioni organici. Stabilitatea sistemului organic astfel structurat este mult mai mare, iar mielinizarea este mult mai ușor de realizat prin partea hidrofobă a moleculelor amfifile. În sistemele biostructurate apar mediatori chimici specializați (de exemplu acetilcolina) sau receptori chimici specializați.

La nivelul unui astfel de sistem, starea de repaus a unui axon poate fi întreținută printr-un mecanism (β) de conducție, iar starea activată poate fi asociată cu un mecanism (α) de conducție. În acest ultim caz, ionii anorganici simpli sunt dezactivați și pot traversa liber membrana (pompa ionică [3]). Acestea pot fi considerate doar niște simple asocieri speculative asupra cărora însă se poate medita mai mult.

Lucrarea evidențiază totodată unele diferențe de principiu între interfața polarizabilă și cea nepolarizabilă. Atrage atenția asupra extrapolării nejustificate a fenomenelor de la interfața Hg-electrolit la cea solid-electrolit. În acest context, nu este exclus ca însuși mecanismul polarografiei să fie bazat pe fenomene cu transfer de electron. De altfel, dacă în polarografierea cationilor, formarea amalgamelor (pentru justificarea curentului de difuzie) este unanim acceptată, nu se spune nimic despre "amalgamele" formate la polarografierea substanțelor organice, cu toate că metoda este bine implementată.

Modelul de conduție electronică a soluțiilor de electroliți avansat [1] a fost un model de prezentare a ideii, un model ce făcea abstracție de hidratarea ionilor. El trebuia să explice, principial, apariția unor fenomene electrochimice oscilante.

Mecanismul de conducție prezentat prin luarea în considerație a structurii interfeței și a hidratării ionilor oferă alternative în plus pentru etapele de structurare-destructurare care pot fi corelate și mai bine cu fenomenele oscilante apărute în domeniul pasiv al diagramei de polarizare. Se pare că în solvenții neapoși fenomenele sunt aceleași.

O tratare matematică globală a fenomenelor asociate conducției electronice prin electroliți este imposibilă dar o astfel de abordare este indicată pe etape, corelate cu creșterea suprapotențialului. Rezultatele obținute vor contribui poate la perfecționarea acestui mecanism și la elaborarea unui model cât mai apropiat de cel real.

Concluzii

A fost propusă o variantă simplificată a unui mecanism pentru conducția electronică prin soluții de electroliți. S-a ținut seama de fenomenul de structurare a soluției în care apa din învelișul de hidratare și starea suprafeței eșantionului joacă un rol important.

În funcție de valoarea suprapotențialului aplicat electrodului există posibilitatea ca sistemul să intre într-o "bifurcație" în care să poată opta pentru o variantă de structurare cu rezistență electrică minimă și alta cu rezistență electrică mare.

Varianta de structurare cu rezistență electrică mare este similară cristalului ionic. În acest caz, conducția este de tip (β) și are loc direcționat prin transfer interionic mixt de sarcină.

Varianta de structurare cu rezistență electrică minimă presupune, inițial, depășirea unui prag de potențial necesar realizării adsorbției de contact, prag ce poate fi sensibil diminuat ca urmare a proaspetei șlefuiri a suprafeței eșantionului. Esențial, însă, în această a doua variantă de structurare este depășirea pragului de potențial necesar transferului direcționat interanionic sau intercationic de sarcină, la nivelul "interfeței mobile". Acesta se plasează, în general, sub valoarea pragului de potențial necesar adsorbției de contact și este același pe parcursul structurării.

În câmpul electric, structurarea electrolitului are loc rapid, iar imaginea sugerată pentru conducția electronică prin soluții de electrolit este cea a conductorului izolat multifilar.

Bibliografie

1. SEMENESCU, G., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 11, 1996, p. 1020
2. STEMBERG, S. și COTÂRȚĂ, I.V., Rev. Roum. Chim., nr. 2, 1989
3. SCHREBLER GUZMANN, R.S., VILCHE, J.J. și ARIVIA, A.J., Corrosion Science, **18**, p. 765
4. BOCKRIS, J.O.M. și REDDY, K.N., Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York, I, 1970
5. ONICIU, L., Chimie Fizică-Electrochimie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
6. ONICIU, L. și CONSTANTINESCU, E., Electrochimie și coroziune, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982
7. RĂDOI, L., NEMEȘ, M. și RADOVAN, G., Electrochimie, Ed. Facla, 1974
8. SEMENESCU, G., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 5, 1995, p. 436
9. SEMENESCU, G., Teză de doctorat, I.P. București, 1986
10. LUCA, C. SEMENESCU, G. și ANDREI, A., Rev. Roum. Chim., **29**, nr. 1, 1984, p. 67

Intrat în redacție: 6 II 1997

Brevet

Procedeu pentru obținerea alchilaminelor

Brevet RO nr. 106 879
Int. Cl[5]: C07 B 209/24

Invenția se referă la un procedeu de obținere a alchilaminelor prin procedeul de amonoliză a 1,2-dicloretanului.

Prin neutralizarea amestecului de reacție cu soluție 30% metoxid de sodiu în metanol se poate îndepărta din produsul neutralizat o mare parte din sarea rezultată în urma neutralizării.

Procedeul, conform invenției, prezintă următorul avantaj: prin scăderea conținutului în produsul neutralizat, se micșorează consumul energetic la prelucrarea produsului de reacție.

RADU MIŞCA
SIMION DRĂGAN
ALEXANDRU OZUNU

Aspecte experimentale privind extracţia solid-lichid a uleiului de cătină

C.Z.: 542. 61

The paper presents the experimental results got in the extraction, using various solvents, of the white boxthorn fruit (Hypophae Rhamnoides fructus). The kinetic curves got in the treatment with ethanol, ethyl acetate, acetone, acetone-ether-and petrol-methanol mixture, in a 5:3:1 ratio (V), are presented, as well as the extraction yield when using whole fruit, or ground fruit as a raw material

The solid-liquid contacting methods used were maceration, extraction with Soxhlet extraction and fixed layer extraction. The empirical concentration - time correlation are presented.

Obţinerea unor produşi ai metabolismului celulelor vegetale implică, de obicei, recuperarea acestora din masa vegetală prin extracţia solid-lichid. Particularităţile solidului, ale materiei prime vegetale, diferă în raport cu natura speciei şi în cadrul aceleiaşi specii în raport cu structura specifică a părţii din plantă, ce acumulează produşii metabolici: rădăcină, tulpină, coajă, frunze sau seminţe. Peste aceste caracteristici variabile atât în timp, cât şi faţă de zona geografică, se suprapun efectele solventului utilizat, efect datorat selectivităţii necesare dizolvării compusului dorit, precum şi interacţiunile datorate structurii celulare specifice şi solvent.

Tipică pentru extracţia solid-lichid este recuperarea uleiurilor vegetale care, în raport cu destinaţia lor, prezintă importanţă generală sau particulară. Recuperarea uleiului de cătină (Hypophae rhamnoiedes), prezintă un interes particular prin compoziţia polivitaminică şi carotenoidică [1,2].

În scopul obţinerii uleiului s-au folosit solvenţi întâlniţi în mod uzual în extracţia uleiurilor vegetale [3], acordându-se atenţie randamentului total de ulei extras, precum şi timpului de operare până la epuizarea totală a materialului solid.

Partea experimentală

S-au efectuat extracţii cu solvent ale materiei prime (fructe de cătină uscate) prin macerare, extracţie cu solvent distilat utilizând extractor Soxhlet, precum şi extracţia în strat fix [2,4]. Rezultatele determinărilor experimentale sunt prezentate în tabelul 1.

Randamentul s-a stabilit prin raportarea greutăţii extractului total adus la sec, faţă de masa materiei prime uscate luată în lucru. Cantitatea de solvent faţă de materia primă a fost 10:1 (solvent: fructe uscate).

Cinetica extracţiei în toate procedurile aplicate s-a urmărit spectrofotometric în vizibil la λ=450 nm [5], concentraţia stabilindu-se în raport cu o curbă de etalonare ridicată în prealabil, utilizând acelaşi solvent cu care s-au efectuat extracţiile. S-au efectuat extracţii şi pe materialul vegetal macinat, sortându-se o clasă cu granulaţia 0,1-1 mm.

Această dimensiune conferă comoditate în lucru şi pierderi mici de solvent (tabelul 2).

Ing. RADU MIŞCA, ing. SIMION DRĂGAN şi ing. ALEXANDRU OZUNU, Universitatea Babeş-Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

Tabelul 1

REZULTATELE EXTRACȚIEI CU SOLVENȚI A FRUCTELOR DE CĂTINĂ

Nr. crt.	Procedura de extracție	T°C	Solvent	Randament total
1	Macerare	20 40	Acetonă Acetonă	8,5 10,5
2	Extractor Soxhlet	56 79 40 78 48	Acetonă Alcool etilic Eter de petrol Acetat de etil Amestec	31,7 50,0 30,0 38,0 45,5
3	Strat fix	56 41 79 78 80 48	Acetonă Eter de petrol Alcool etilic Acetat de etil Benzen Amestec	34,25 32,00 53,50 40,50 35,80 48,35

Tabelul 2

EXTRACȚIA FRUCTELOR DE CĂTINĂ MĂCINATE

Nr. crt.	Procedura de extracție	T°C	Starea materiei prime	Solvent	η, %
1	Macerare	20 20	Nemăcinat Măcinat	Acetonă Acetonă	8,5 10,0
2	Extractor Soxhlet	56 56	Nemăcinat Măcinat	Acetonă Acetonă	22,8 31,7
3	Strat fix	56 56	Nemăcinat Măcinat	Acetonă Acetonă	28,4 34,25

Rezultate și dicuții

Evoluția concentrației extractului acetonic în timp este redată în figura 1.

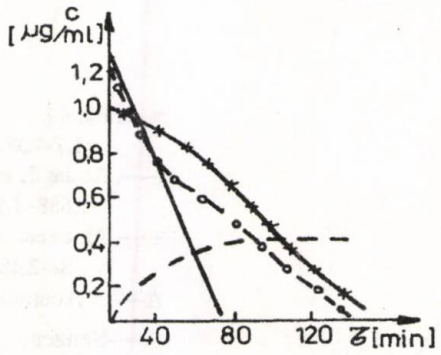


Fig. 1. Extracția cu acetonă

x—x Extracție în aparat Soxhlet:
$c=0,988+2,629.10^{-3}.\tau-1,274.10^{-4}.\tau^2+4,513.10^{-7}.\tau^3$;
o—o Extracție în strat fix în vid:
$c=1,686-2,971.10^{-2}.\tau+2,47.10^{-4}.\tau^2-8,68.10^{-7}.\tau^3$;
—— Extracție în strat fix:
$c=5,14-1,184.10^{-2}.\tau+1,018.10^{-3}.\tau^2-2,019.10^{-5}.\tau^3$;
-------Macerare.

Se observă că timpul de epuizare a materialului este mai scurt utilizând contactarea în strat fix la presiune atmosferică. În vid (temperatura de fierbere a acetonei = 38°C) epuizarea materialului are loc într-un timp mai redus decât în cazul utilizării extractorului Soxhlet. Evoluția concetrației maceratului este asimptotică spre concentrația de echilibru, fapt care duce la un randament de extracție mai mic și la neepuizarea solidului.

Evoluția concentrației extractului alcoolic în strat fix și extractorul Soxhlet este prezentată în figura 2.

Se remarcă, de asemenea, timpul de epuizare mai scurt a materialului în cazul stratului fix.

Utilizând extractorul Soxhlet și diverși solvenți, se poate decela abilitatea cu care aceștia extrag uleiul de cătină din materia primă. Rezultatele sunt redate în figura 3.

Timpul de epuizare a materialului este direct dependent de solubilitatea uleiului în solvent.

Aceeași evoluție este evidențiată și în cazul extracției în strat fix,(fig. 4) solubilitatea componentelor uleiului neinfluențând procesul de extracție.

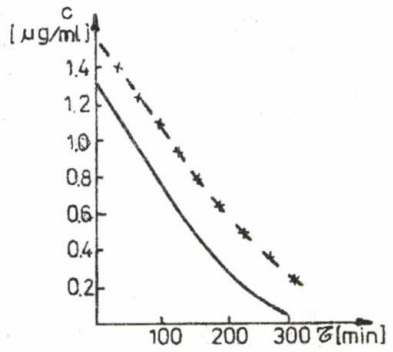


Fig. 2. Extracția cu etanol

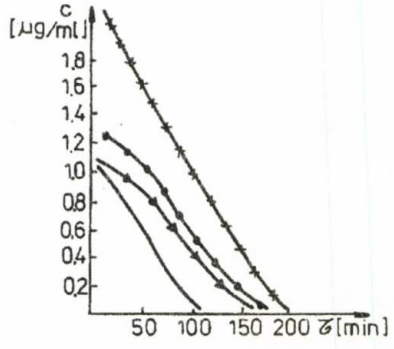


Fig. 3. Extracția cu diferiți solvenți

x—x Extracție în aparat Soxhlet
$c=1,98-8,135.10^{-3}.\tau-7,14.10^{-5}.\tau^2+3,086.10^{-7}.\tau^3$;
—— Extracția în strat fix
$c=1,776+3,67.10^{-3}.\tau-1,6.10^{-4}.\tau^2+5,24.10^{-7}.\tau^3$.

x—x Etanol:
$c=2,197-8,58.10^{-3}.\tau-3,72.10^{-5}.\tau^2+1,04.10^{-7}.\tau^3$;
.——. Acetat de etil:
$c=1,107+5,41.10^{-3}.\tau-1,96.10^{-4}.\tau^2+5,2.10^{-7}.\tau^3$;
Δ——Δ Acetonă:
$c=0,867+6,82.10^{-3}.\tau-1,7.10^{-4}.\tau^2+5,9.10^{-7}.\tau^3$

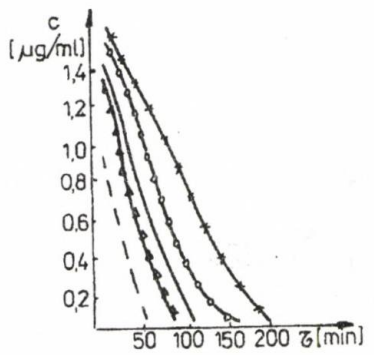


Fig. 4. Extracție în strat fix

x—x Etanol:
$c=1,7-4,38.10^{-3}.\tau-7,97.10^{-5}.\tau^2+2,77.10^{-4}.\tau^3$;
.——. Acetat de etil:
$c=1,688+1,74.10^{-3}.\tau-2,37.10^{-4}.\tau^2+111,11.10^{-6}.\tau^3$;
------ Amestec:
$c=1,88-2,48.10^{-2}.\tau+6,87.10^{-3}.\tau^2$;
Δ——Δ Acetonă;
——Benzen.

Tabelul 3
CONȚINUTUL DE CAROTENOIDE ÎN EXTRACTUL TOTAL OBȚINUT PRIN PROCEDEUL "STRAT FIX"

Solvent	Acetonă	Alcool etilic	Acetat de etil	Benzen	Amestec
Carotenoide, mg/g	0,151	0,1696	0,177	0,131	0,17

Aceeași evoluție este evidențiată și în cazul extracției în strat fix,(fig. 4) solubilitatea componentelor uleiului neinfluențând procesul de extracție.

Extractul total a fost analizat conform recomandărilor din literatură [5, 6] în vederea identificării conținutului de carotenoide și acizi grași.

Rezultatele analizelor sunt prezentate în tabelul 3.

Concluzii

Pentru obținerea uleiului de cătină cu randamente bune și în timp scurt se impune utilizarea amestecului de solvenți eter de petrol-acetonă-metanol în raport de 5:3:1 (v).

Se poate utiliza și alcool etilic drept solvent, extractul total fiind mai sărac în carotenoide și mai bogat în acizi grași.

Măcinarea materiei prime duce la creșterea randamentului.

Utilizând contactarea solid-lichid în strat fix se obțin timpi de epuizare mai scurți și randamente mai bune.

Bibliografie

1. CIULEI, I. și GRIGORESCU, E., Plante medicinale. Fitochimie și fitoterapie, Ed. Medicală, București, **2**, 1993, p. 676
2. STOIAN, I., ș.a., Tehnică farmaceutică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1974, p. 259
3. NEAMȚU, G. și TĂMAȘ, V., Pigmenți carotonoidici și metaboliți, Ed. Ceres, București, **2**, 1989, p. 85
4. KASATKIN, A.G., Procese și aparate principale în tehnologia chimică, Ed. Tehnică, București, 1963, p. 686
5. NEAMȚU, G. și TĂMAȘ, V., Pigmenți carotenoidici și metaboliți,, Ed. Ceres, București, **1**, 1986, p. 164
6. KOTEV, N., Îndreptar de cromatografie a gazelor, Ed. Tehnică, București, 1974, p. 122

Intrat în redacție: 11 XI 1996

ANUNȚ IMPORTANT !

Colaboratorii noștri sunt așteptați
pentru reînnoirea abonamentelor
*pe anul **1998***
*la **REVISTA DE CHIMIE***

Mulțumim pentru colaborare

ALEXANDRU POP
CSABA PAIZS
CLAUDIU TOŞA
MONICA TOŞA
VASILE MICLĂUŞ

Oxidarea metanolului la formaldehidă pe catalizatori oxidici de Mo-Fe

II. Modelarea matematică şi analiza procesului

C.Z.: 542. 943. 7

A complex mathematical model of the reactor for the methanol oxidation to formaldehyde on Mo-Fe oxidic catalysts was worked out. The proposed model takes into account not only the weight count, thermic count and kinetic equations but also the equation for the pressure drop calculation. The analysis of the process on the basis of the proposed model and the comparison of the obtained results with those from the industrial reactor, has indicated the posibility to use this one in the main engineering problems.

În lucrarea [1] s-a arătat că procesul chimic industrial de oxidare cu aer a metanolului la formaldehidă este descris prin intermediul a două ecuaţii stoechiometric independente, pe baza cărora s-a elaborat modelul matematic de bilanţ de masă, parte componentă a modelului matematic al reactorului industrial.

În cadrul acestei lucrări se urmăreşte elaborarea unui model matematic complex, care să ia în consideraţie toate fenomele ce au loc, prin intermediul căruia să se poată rezolva principalele probleme de inginerie chimică.

Deoarece viteza reacţiei de formare a formaldehidei este neglijabilă în absenţa catalizatorului, oxidarea industrială a metanolului se realizează în prezenţa catalizatorului de argint sau a celora pe bază de oxizi de fier şi molibden. În aceste condiţii ecuaţia caracteristică a procesului, prin intermediul căreia se pun în evidenţă natura fazelor, precum şi componenţii ce le alcătuiesc, este reprezentată prin relaţia (1).

$$[CH_3OH+O_2+CO+H_2O+A_1"]_6 + [K]_6 \dashrightarrow [CH_3OH+O_2+CH_2O+CO+H_2O+A"]_6 + [K]_6 \qquad (1)$$

Se constată că procesul este de tip "adsorbţie-reacţie chimică-desorbţie", el încadrându-se în categoria proceselor de contact [2] a căror schemă structurală este prezentată în figura 1.

$$-T \xrightarrow[Me(O_2)[\ ]gaz]{} -T \xrightarrow[Me(O_2)[\ ]pori]{} -Ads \xrightarrow[chimică\ Me(O_2)]{} -R.ch \longrightarrow -Des \xrightarrow[CH_2O(H_2O)]{}$$

Fig. 1. Schema structurală a proceselor de transformare şi transfer de masă

Conform schemei din figura 1 se poate observa că procesul global este alcătuit din două tipuri de procese elementare:

a) de transformare de masă (adsorbţie reactanţi, reacţie chimică, desorbţie produşi de reacţie);

b) de transfer de masă al reactanţilor prin faza gazoasă spre suprafaţa exterioară a catalizatorului, cât şi transferul acestora prin pori către suprafaţa de reacţie.

În cazul utilizării catalizatorilor oxidici de Fe-Mo, reacţiile chimice, ce au loc, sunt puternic exoterme şi, ca urmare, pot fi neglijate procesele termice de transformare sau transfer de căldură, în

Conf. dr. ing. ALEXANDRU POP, ing. CSABA PAIZS, ing. CLAUDIU TOŞA, ing. MONICA TOŞA, ing. VASILE MICLĂUŞ., Universitatea Babeş Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

ALEXANDRU POP
CSABA PAIZS
CLAUDIU TOŞA
MONICA TOŞA
VASILE MICLĂUŞ

Oxidarea metanolului la formaldehidă pe catalizatori oxidici de Mo-Fe

II. Modelarea matematică şi analiza procesului

C.Z.: 542. 943. 7

A complex mathematical model of the reactor for the methanol oxidation to formaldehyde on Mo-Fe oxidic catalysts was worked out. The proposed model takes into account not only the weight count, thermic count and kinetic equations but also the equation for the pressure drop calculation. The analysis of the process on the basis of the proposed model and the comparison of the obtained results with those from the industrial reactor, has indicated the posibility to use this one in the main engineering problems.

În lucrarea [1] s-a arătat că procesul chimic industrial de oxidare cu aer a metanolului la formaldehidă este descris prin intermediul a două ecuaţii stoechiometric independente, pe baza cărora s-a elaborat modelul matematic de bilanţ de masă, parte componentă a modelului matematic al reactorului industrial.

În cadrul acestei lucrări se urmăreşte elaborarea unui model matematic complex, care să ia în consideraţie toate fenomele ce au loc, prin intermediul căruia să se poată rezolva principalele probleme de inginerie chimică.

Deoarece viteza reacţiei de formare a formaldehidei este neglijabilă în absenţa catalizatorului, oxidarea industrială a metanolului se realizează în prezenţa catalizatorului de argint sau a celora pe bază de oxizi de fier şi molibden. În aceste condiţii ecuaţia caracteristică a procesului, prin intermediul căreia se pun în evidenţă natura fazelor, precum şi componenţii ce le alcătuiesc, este reprezentată prin relaţia (1).

$$[CH_3OH+O_2+CO+H_2O+A_1"]_6 + [K]_6 \dashrightarrow [CH_3OH+O_2+CH_2O+CO+H_2O+A"]_6 + [K]_6 \qquad (1)$$

Se constată că procesul este de tip "adsorbţie-reacţie chimică-desorbţie", el încadrându-se în categoria proceselor de contact [2] a căror schemă structurală este prezentată în figura 1.

$$-T \xrightarrow[Me(O_2)[\ ]gaz]{} -T \xrightarrow[Me(O_2)[\ ]pori]{} -Ads \xrightarrow[chimică\ Me(O_2)]{} -R.ch \longrightarrow -Des \xrightarrow[CH_2O(H_2O)]{}$$

Fig. 1. Schema structurală a proceselor de transformare şi transfer de masă

Conform schemei din figura 1 se poate observa că procesul global este alcătuit din două tipuri de procese elementare:

a) de transformare de masă (adsorbţie reactanţi, reacţie chimică, desorbţie produşi de reacţie);

b) de transfer de masă al reactanţilor prin faza gazoasă spre suprafaţa exterioară a catalizatorului, cât şi transferul acestora prin pori către suprafaţa de reacţie.

În cazul utilizării catalizatorilor oxidici de Fe-Mo, reacţiile chimice, ce au loc, sunt puternic exoterme şi, ca urmare, pot fi neglijate procesele termice de transformare sau transfer de căldură, în

Conf. dr. ing. ALEXANDRU POP, ing. CSABA PAIZS, ing. CLAUDIU TOŞA, ing. MONICA TOŞA, ing. VASILE MICLĂUŞ., Universitatea Babeş Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie şi Inginerie Chimică

modelarea macrocinetică şi matematică a procesului.

Modelarea macrocinetică

În funcţie de condiţiile de lucru, oricare din procesele elementare de transformare şi transfer de masă, prezentate în figura 1, pot deveni determinante în desfăşurarea procesului.

În literatură există numeroase studii destinate cineticii acestui proces [3-9].

Majoritatea cercetărilor indică faptul că la realizarea procesului în strat fix de catalizatori de Fe-Mo în formă de inele Raschig 5x5x2 mm, în intervalul de temperatură 210-300°C, (domeniu în care catalizatorii prezintă o bună selectivitate), procesele cele mai lente sunt cele de transformare de masă reprezentate printr-un singur model macrocinetic, ce poate fi redat prin ecuaţia cinetică (1).

$$r_{Me} = k_{r_1} p_{Me}^{0,5}$$

în care:

$$k_{r_1} = k_{01} e^{-\frac{E_{a_1}}{RT}}$$

$$k_{01}=2{,}76 \text{ mol / sec.torr}^{0,5}.g_{cat}$$

$$E_{a1} = 16000 \text{ cal / mol}$$

Pentru descrierea matematică a procesului, se face apel şi la ecuaţia de bilanţ de masă (2).

$$\frac{dn_{Me}}{m d\tau} = -(r_{Me}) \tag{2}$$

în care m este masa de catalizator.

Ecuaţia cinetică fiind exprimată în termeni de presiuni parţiale, pentru ca relaţia (2) să devină omogenă se utilizează relaţiile de transformare (3):

$$p_{Me} = X_{Me} p_T = \frac{n_{Me}}{n_T} p_T$$

$$m - V_{cat}\rho_{cat};\ \tau - \frac{Z}{W} - \frac{Z \cdot A_t}{V_{cat}};\ d\tau - \frac{A_t}{V_{cat}} dZ$$

$$A_t = \frac{\pi d_i^2}{4} \tag{3}$$

Prin combinarea ecuaţiilor (1-3) se obţine relaţia (4), care reprezintă modelul matematic corespunzător cazului când viteza de reacţie este limitativă.

$$-\frac{dp_{Me}}{dZ} = r_{Me} \frac{\pi \cdot d_i^2 \cdot \rho_{cat}}{4 n_T} p_T \tag{4}$$

Deşi catalizatorii oxidici de Fe-Mo au o bună selectivitate (95-98%), o parte din metanol se oxidează în final până la CO şi H_2O. Această reacţie fiind puternic exotermă, căldura dezvoltată nu poate fi neglijată. Ca urmare, pentru a putea evalua căldura rezultată din reacţia secundară, modelul matematic al reactorului va trebui să includă şi ecuaţia cinetică corespunzătoare acestei reacţii. Procedând la fel ca şi pentru reacţia principală, se obţine ecuaţia (5):

$$\frac{dp_{CO}}{dZ} = r_{CO} \frac{\pi d_i^2}{4} \frac{\rho_{cat}}{n_T} p_T \tag{5}$$

în care:

$$r_{CO} = kr_2 \cdot p_A; \qquad k_{r_2} = k_{02} e^{-\frac{E_{a_2}}{RT}};$$

$$k_{0,2} = 2,42 \cdot 10^5 \ 1_N/h \cdot atm \cdot g_{cat};$$

$$E_a = 16100 cal/mol$$

Modelul de bilanț termic

Procesul de oxidare a metanolului fiind puternic exoterm, viteza de degajare a căldurii depășește cu mult viteza de evacuare a acesteia. Drept urmare o parte din căldura dezvoltată din reacție nu poate fi eliminată și va determina creșterea temperaturii masei de reacție, regimul termic al reactorului fiind nonizoterm-nonadiabatic. Ca urmare, modelul matematic al reactorului va trebui să includă și ecuația de bilanț termic (6):

$$\frac{d(\Delta H)}{m \cdot d\tau} = (r_{Me})\,(-\Delta_{R_1} H_T^o) + (r_{CO})\,(-\Delta_{R_2} H_T^o) + \pi \cdot d \cdot K_T \cdot \Delta T \qquad (6)$$

în care:

$\Delta_{R_1} H_T^o$, $\Delta_{R_2} H_T^0$ - reprezintă efectele termice ale celor două reacții de formare a formaldehidei și monoxidului de carbon.

$$\Delta_{R_1} H_T^o = -37834,7 + 3,443 T_R - 4,521 \cdot 10^{-3} T_R^2 + 0,7396 \cdot 10^{-6} T_R^3 \ cal/mol$$

$$\Delta_{R_2} H_T^o = -54548,2 + 5,577 T_R - 5,0355 \cdot 10^{-3} T_R^2 + 1,83 \cdot 10^{-6} T_R^3 \ cal/mol \qquad (7)$$

Ecuația cu ajutorul căreia se poate determina profilul temperaturii pe lungimea reactorului se obține dacă se apelează la relația de definiție a conținutului caloric (8):

$$\Delta H = m_f \cdot \bar{C}_p \cdot T = \bar{M} \cdot n_T \cdot \bar{C}_p \cdot T$$

$$d(\Delta H) = \bar{M} \cdot n_T \cdot \bar{C}_p \cdot dT \qquad (8)$$

Prin combinarea relațiilor (3), (6) și (8) se obține ecuația (9), care reprezintă modelul matematic de bilanț termic al reactorului în regim politrop:

$$-\frac{dT}{dZ} = \frac{\rho_{cat} \cdot A_T \left[(-r_{Me})\,(-\Delta_{R_1} H_T^o) + (r_{CO})\,(-\Delta_{R_2} H_T^o)\right] + K_T \pi \cdot d\,(T_U - T_R)}{M \cdot \bar{C}_P \cdot n_T} \qquad (9)$$

în care:

K_T este coeficientul de transfer termic de la gaz la perete.

Modelul hidrodinamic al reactorului

Căderea de presiune în reactorul industrial fiind cuprinsă între 30-40% din presiunea de intrare, rezultă că aceasta va fi o variabilă importantă în procesul de oxidare a metanolului la formaldehidă. În aceste condiții modelul matematic al reactorului va trebui să includă și modelul hidrodinamic pe baza căruia să poată fi evaluată presiunea totală în orice punct pe lungimea reactorului. Deaorece datele experimentale privind căderea de presiune prin tuburile cu catalizatori nu concordă cu cele calculate pe baza ecuațiilor existente în literatură, a fost necesar să se stabilească o nouă ecuație.

În acest scop, s-a plecat de la ecuația teoretică a lui Ergun în care K_1 și K_2 au fost determinate pe cale experimentală. S-a utilizat o instalație experimentală [9] cu un tub de catalizator cu diametru identic cu cel din reactorul industrial, realizându-se astfel un model fizic al acestuia.

După prelucrarea datelor experimentale s-au stabilit valorile constantelor K_1 și K_2 din ecuația lui Ergun, astfel că modelul hidrodinamic a devenit cel dat de ecuația (10)

$$-\frac{dp_T}{dZ} = 104,98 \frac{\bar{\mu}_i^{(t)} \cdot W_o \cdot (1-e)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon^3} + 0,1468 \frac{W_o^2 \cdot \bar{\rho}\,(1-e)}{d_p \cdot \varepsilon^3} \qquad (10)$$

în care:

w_o este viteza fictivă a gazului, în m/s;

d_p - diametrul granulelor de catalizator, în m;

μ - vâscozitatea dinamică a amestecului gazos;

$$\mu_i^{(t)} = \bar{\mu}_i^o \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273}\right)^{\frac{3}{2}}; \qquad \bar{\mu}_i^{(t)} = \frac{\sum_{i-1}^{n} \mu_i^{(t)} \cdot (X_i \cdot M_i)^{\frac{1}{2}}}{\sum_{i=1}^{n} (X_i \cdot M_i)^{\frac{1}{2}}}$$

Analiza procesului

Sistemul format din ecuațiile (1, 4, 5, 7, 9, 10, 11), la care se mai adaugă ecuațiile de bilanț de masă determinate anterior [1], constituie modelul matematic al reactorului de oxidare a metanolului la formaldehidă.

Rezolvarea acestuia pe calculator, pentru condiții de lucru la intrare, identice cu reactorul industrial, a dus la rezultatele reprezentate în figura 2.

Pentru comparare, în tabelul 1 este prezentată compoziția reală a masei de reacție la ieșirea din reactorul industrial. Concordanța bună a datelor din reactorul industrial cu cele obținute prin simularea pe calculator, confirmă adecvanța modelului elaborat și posibilitatea de utilizare a acestuia în principalele probleme de inginerie.

Tabelul 1

COMPOZIȚIA FINALĂ A MASEI DE REACȚIE DIN REACTORUL INDUSTRIAL

Component	O_2	N_2	CO	H_2O_v	CH_2O	CH_3OH
% vol. x 10^{-2}	0,0825	0,756	0,016	0,0832	0,054	0,0087

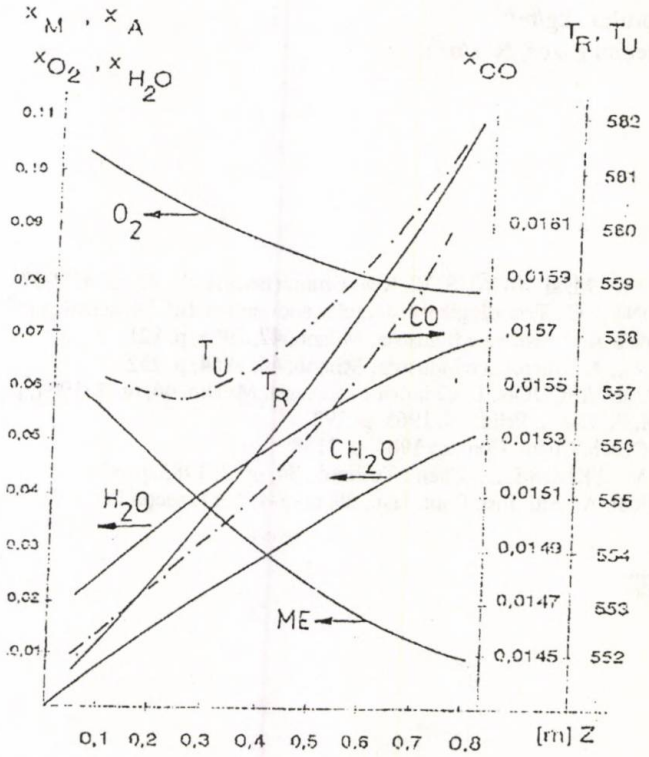


Fig. 1. Profilul concentrațiilor și al temperaturii în reactorul industrial

Concluzii

1. S-a elaborat un model matematic complex pentru reactorul industrial de oxidare a metanolului la formaldehidă.

2. S-au determinat pe cale experimentală constantele k_1 și k_2 din modelul hidrodinamic, stabilindu-se astfel ecuația de calcul al căderii de presiune specifică reactorului.

3. Analiza pe calculator a procesului, pe baza modelului elaborat și concordanța bună cu datele din reactorul industrial confirmă adecvanța modelului elaborat.

Notații

$[Ks]$ - catalizator;
k_{r1}, k_{r2} - constante de viteză pentru reacțiile de formare a formaldehidei, respectiv a monoxidului de carbon;
A_t - aria secțiunii transversale a tubului cu catalizator, m^2;
C_p - căldura specifică a amestecului gazos, j/mol*K;
C - constanta lui Sutherland din ecuația vâscozității;
d_i - diametrul interior al tubului cu catalizator, m;
d_p - diamterul particulelor de catalizator, m;
E_{a1}, E_{a2} - energiile de activare în reacția de formare a formaldehidei, respectiv a monoxidului de carbon;
K_τ - coeficientul de transfer termic de la gaz la perete, W/m^2*K;
T_R, T_U - temperatura de reacție, respectiv a uleiului de răcire, K;
z - lungimea reactorului;
X_i - fracția molară a componentului "i";
ε - fracția de goluri a catalizatorului din tub;
ρ - densitatea catalizatorului,, kg/m^2;
μ - vâscozitatea amestecului gazos, $N*s/m^2$;
τ - timpul de contact, s.

Bibliografie

1. POP, G., TOȘA, C., TOȘA, M. și MICĂUȘ, V., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 4, 1997
2. CALISTRU, C. și LEONTE, C., Tehnologia substanțelor anorganice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
3. DENTE, M. și COLLINA. A., Chemica e Industria, Milano, **47**, 1965, p. 821
4. DENTE, M. și COLLINA, A., Chemica e Industria, Milano, **46**, 1964, p. 752
5. DENTE, M., PAPPI, R. și PASQUON, I., Chimica e Industria, Milano, **46**, nr. 2, 1964, p. 1326
6. WITERLOVA, B., JIM, P., Chem. Priim., 7, 1965, p. 198
7. TICHY, J. P., Collect. Czech. Chem. Comm., 1964, p. 2138
8. KRIPYLO, P., LUTZ, M. și KLOSE, D., Chem. Technol., **34**, nr. 2, 1982, p. 85
9. SIMINICEANU, I. și POP, A., Bul. Inst. Polit. Iași., 28, nr. 3-4, 1981, secția IV, p. 51

Intrat în redacție: 6 III 1996

GHEORGHIŢA JINESCU
LILIANA TOCACIU

Uscarea prin atomizare a PVC emulsie

C.Z.: 66. 047. 791. 1

This paper presents an experimental study on the PVC atomization drying in order to determine the influence upon the drying process of the following parameters: nozzle pressure, latex concentration and temperature. Based on the experimental data processing, a relationship for the average polymer diameter calculation, as it results from the drying process, is proposed.

Uscarea este operaţia prin care apa din materialele solide sau lichide este îndepărtată cu ajutorul aerului, care are rolul dublu de a aduce (în întregime sau parţial) căldura necesară vaporizării apei şi de a evacua vaporii de apă rezultaţi din încălzire, reprezentând o fază importantă a schemei tehnologice pentru numeroase procese din industria chimică, care determină calitatea produsului finit [1].

Materialul supus uscării poate fi sub formă de: soluţii, soluţii coloidale, emulsii, suspensii, paste, materiale fibroase, materiale poroase higroscopice sau nehigroscopice, particule fine, granule.

Procedeele de uscare cu agent de uscare aplicate industrial sunt diverse: uscare în strat fix, uscare în strat mobil, uscare în strat fluidizat dens sau diluat (transport pneumatic), uscare în strat străpuns, strat fluidizat circulant, uscare prin pulverizare în funcţie de natura şi proprietăţile materialului umed, de proprietăţile produsului operaţiei de uscare, de disponibilităţile în cadrul tehnologiei generale a produsului.

Uscarea prin atomizare sau pulverizare se evidenţiază printre procedeele de uscare a soluţiilor, emulsiilor şi suspensiilor foarte fine, oferind posibilitatea de transformare a unei soluţii pompate într-un atomizor, direct într-un produs sub formă de particule, de puritate ridicată, procesul aflându-se la baza obţinerii unei mari varietăţi de produse, de la cafea la catalizatori [2,3].

Modul de realizare a uscării prin atomizare este condiţionat în esenţă de natura soluţiei supuse uscării şi de caracteristicile pe care urmărim să le obţinem pentru faza solidă, produs finit. Atomizarea se aplică de regulă latexurilor de PVC cu dimensiuni ale particulelor până la 2μm. În cazul microsuspensiilor cu dimensiuni ale particulelor până la 50 μm se poate realiza uscarea prin atomizare, dar numai prin alimentarea duzelor prin cădere nu prin sucţiune. Această distincţie între cele două procedee este determinată de viteza de sedimentare a microsuspensiei faţă de latexuri. În cazul polimerilor obţinuţi în suspensie, cu particule între 20-200 μm separarea se face obligatoriu prin filtrare centrifugală urmată de uscarea precipitatului fie în strat fluidizat, fie în uscătoare rotative [4].

Cinetica de uscare, determinată de intensificarea trasferului de masă şi căldură este influenţată de un număr mare de factori dintre care cei mai importanţi sunt: dispozitivul de pulverizatoare a materialului umed, proprietăţile materialului umed, viteza de curgere şi temperatura de intrare a agentului de uscare, în mod frecvent fiind utilizat aerul [5].

Ca dispozitive de pulverizare în mod curent se utilizează: pulverizatoare cu disc rotativ (centrifuge), pulverizatoare sub presiune (mecanice) şi pulverizatoare cu injecţie pneumatică (cu duze bifluid).

Prof. dr. ing. GHEORGHIŢA JINESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială; ing. LILIANA TOCACIU, Centrul de Cercetare pentru Materiale Macromoleculare şi Membrane S.A., Bucureşti

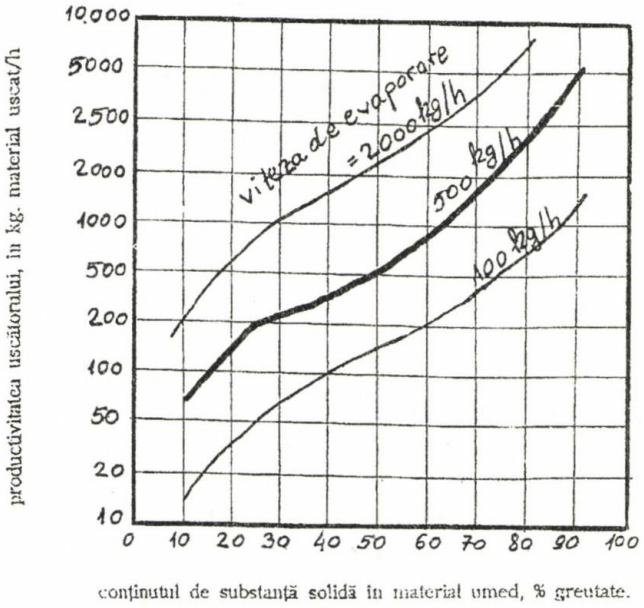


Fig. 1. Productivitatea uscătorului (kg material uscat/h) în funcție de concentrația materiei prime, la trei viteze diferite de evaporare [5]

Instalația de pulverizare cu duze bifluid, prin presiunea dezvoltată în duze, prin raportul cantitate de aer și material influențează dimensiunea picăturilor. Creșterea acestor mărimi duce la micșorarea dimensiunilor picăturilor cu efect pozitiv asupra procesului de transfer termic și de masă, prin aria de contact lichid-agent de uscare mare. La o cantitate de energie furnizată constantă, mărimea picăturilor va depinde de cantitatea de materie primă în punctul de pulverizare. Majoritatea cantității de materie primă furnizată duce la creșterea dimensiunii picăturilor și a particulelor de produs.

Dintre proprietățile materialului supus uscării prin atomizare vâscozitatea influențează sensbil procesele de transfer. Astfel, creșterea vâscozității materialului, prin mărirea concentrației soluției, precum și reducerea temperaturii lui provoacă o creștere a dimensiunii picăturilor. Când se operează în condiții optime, productivitatea uscătorului va depinde exclusiv de concentrația în substanță solidă a materialului supus uscării. În figura 1 [5] este redată variația productivității uscătorului (kg material uscat/h) în funcție de concentrația materiei prime la trei viteze diferite de evaporare.

Viteza și sensul de curgere ale agentului de uscare influențează timpul de staționare a materialului în uscător și implicit gradul de uscare a materialului. Curgerea în echicurent permite uscarea produselor sensibile la temperaturi ridicate de intrare ale agentului de uscare.

Dintre factorii referitori la agentul termic, creșterea temperaturii aerului la intrarea în uscător duce la mărirea vitezei de uscare și la o reducere a densității produsului, obținându-se un produs cu o structură mai poroasă.

În figura 2 [5] este redată variația temperaturii de intrare în funcție de consumul de căldură pentru un kilogram de umiditate îndepărtată.

Avantajele și dezavantajele uscării prin atomizare:

Uscarea prin atomizare prezintă următoarele avantaje tehnice și economice:

- posibilitatea de reglare a dimensiunilor particulelor produsului finit, uscat;
- flexibilitate în domeniul de temperatură a agentului de uscare;
- condițiile inițiale, concentrația latexului sau/și umiditatea materialului pot varia în limite largi;
- viteză mare de uscare;
- productivitate mare a instalației și risc redus de deteriorare mecanică a instalației, deoarece materialul umed nu vine în contact direct cu peretele camerei de uscare;
- produsul prezintă forme de microsfere uniforme cerute de unele tehnologii, ca de exemplu în reacțiile catalitice, procese cu strat fluidizat [6].

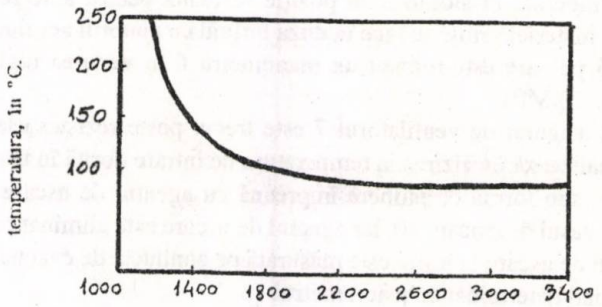


Fig. 2. Dependența temperaturii aerului la intrare în funcție de consumul de căldură pentru un kilogram de apă evaporată [5]

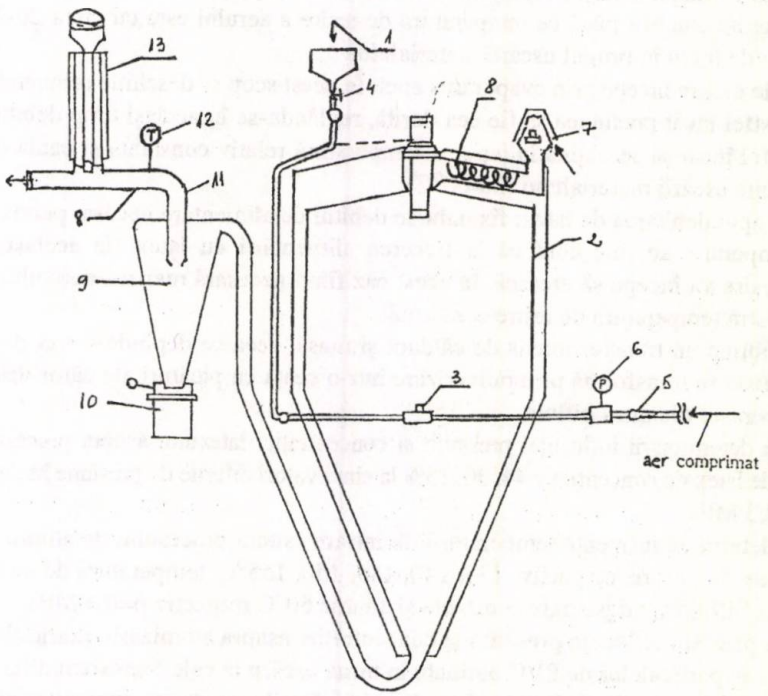


Fig. 3. Schema instalației experimentale, atomizorul Anhydro; în care: 1-vas stocare materie primă; 2-camera uscătorului; 3-duză bifluid; 4- clemă pentru reglarea debitului de alimentare; 5-conductă de alimentare cu aer comprimat; 6- manometru; 7-ventilator; 8-rezistențe electrice; 9-ciclon; 10-vas stocare produs; 11-conductă de evacuare; 12-termometru; 13-psicrometru Assmann

Unele dintre dezavantajele operației de uscare prin atomizare sunt:

- consum relativ mare de energie;
- dimensiuni mari ale instalației.

În prezenta lucrare s-a efectuat studiul experimental privind procesul de uscare prin atomizare a PVC emulsie, urmărindu-se cinetica și influența unor parametri ce apar, ca: temperatura de intrare a agentului termic, presiunea de pulverizare, concentrația latexului.

Instalația experimentală

Cercetarea experimentală s-a efectuat într-un atomizor tip Anhydro (fig. 3). Atomizorul, de volum total 0,8 m^3, este alcătuit dintr-o cameră de uscare de formă cilindrică cu fund conic.

Materia primă stocată în vasul de stocare 1 este alimentată prin cădere liberă în camera uscătorului

2 prin intermediul duzei bifluid 3, debitul de alimentare reglându-se cu ajutorul clemei 4.

Duza bifluid este montată în atomizor în poziție mediană pentru a se realiza un jet dispersat în contracurent. Dispersarea materiei prime se face în duza bifluid cu ajutorul aerului comprimat alimentat pe conducta de alimentare 5 pe care este montat un manometru 6 în vederea reglării presiunii aerului de dispersare, în domeniul (0÷5) MPa.

Agentul de uscare asigurat de ventilatorul 7 este trecut peste rezistențele electrice 8 cu o putere totală de (1-9) kW care realizează încălzirea la temperatura de intrare dorită în uscător.

Produsul de uscare sub formă de pulbere împreună cu agentul de uscare se separă în ciclonul 9; pulberea colectându-se în vasul de stocare 10, iar agentul de uscare este eliminat prin conducta de evacuare 11. Temperatura agentului de uscare la ieșire este măsurată pe conducta de evacuare 11 cu termometrul 12, conținutul de umezeală fiind determinat cu psicrometrul 13.

Modul de operare

Modul de operare este descris pentru o probă de latex de volum de 1L și constă în succesiunea următoarelor operații: - preîncălzirea și uscarea:

Se pune în funcțiune ventilatorul de debitare aer, fixându-se temperatura de intrare la valoarea dorită, prin fixarea comutatorului de reglaj încălzire electrică la poziția adecvată, în cazul de față 4-5 kW. Se operează în aceste condiții până ce temperatura de ieșire a aerului este cu circa 20-25°C mai ridicată decât temperatura de lucru în timpul uscării materialului.

Procesul de uscare începe prin evaporarea apei. În acest scop se deschide robinetul de alimentare cu aer condiționat astfel încât presiunea să fie cea dorită, reglându-se în același timp debitul de alimentare a duzei cu apă, astfel încât să se obțină la ieșire o temperatură relativ constantă și egală cu temperatura de operare în condițiile uscării materialului (58-60°C).

Se începe apoi debitarea de latex, fixându-se debitul de alimentare necesar pentru a obține la ieșire temperatura de operare; se ține cont că la trecerea alimentării cu latex (la același debit ca și apa) temperatura de ieșire va începe să crească, în acest caz fiind necesară mărirea debitului de alimentare cu latex, pentru a păstra temperatura de ieșire constantă.

Pentru a obține un transfer intens de căldură și masă, ceea ce depinde direct de suprafața expusă aerului cald, emulsia se transformă prin pulverizare într-o ceață cu picături ale căror diametru depinde de presiunea de dispersare din duza bifluid.

În vederea determinării influenței presiunii și concentrației latexului asupra procesului de uscare, s-a atomizat un litru de latex de concentrație 44, 30, 15% la cinci valori diferite de presiune în duză, respectiv, 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3 MPa.

Pentru a determina influența temperaturii de intrare asupra procesului de atomizare s-a lucrat la 5 temperaturi diferite de intrare, respectiv: 135, 140, 145, 150, 155°C, temperatura de ieșire și presiunea de dispersare în duza bifluid fiind păstrate constante și anume 60°C respectiv p=0,3 MPa.

În ceea ce privește influența presiunii și concentrației asupra atomizării, mărimile măsurate au fost diametrele medii ale particulelor de PVC obținute în urma uscării la cele 5 presiuni diferite.

Mărimile calculate au fost: diametrul mediu al picăturilor de latex, suprafața inițială a picăturilor dintr-un litru de latex, numărul de picături dintr-un litru de latex, suprafața pe care o oferă un litru de latex.

Determinarea diametrului mediu al particulelor de PVC, precum și a distribuției pe dimensiuni s-a făcut prin microscopie electronică, prin contorizarea a cel puțin 500 de particule.

Dimensiunile picăturilor de latex s-au dedus prin calcul din dimensiunile și distribuția pe dimensiuni a particulelor solide de polimer rezultate, ținând cont de conținutul de polimer în latexul supus uscării.

Datele experimentale s-au obținut pe baza algoritmului de calcul.

Pentru particulele secundare de polimer având simetrie sferică, se poate scrie:

$$V_p = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_m^3 \tag{1}$$

$$m_p = V_p \cdot \rho_p \tag{2}$$

$$m_a = m_p \cdot \frac{C_o}{1-C_o} \tag{3}$$

$$V_a = \frac{m_a}{\rho_a} \tag{4}$$

$$V_{pl} = V_p + V_a \tag{5}$$

$$d_{m,p,l} = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot V_{pl}}{\pi}} \tag{6}$$

$$S = \pi \cdot d_{m,p,l} \tag{7}$$

$$n = \frac{V_l}{V_{p,l}} \tag{8}$$

$$S^* = n \cdot \pi \cdot d^2_{m,p,l} \tag{9}$$

Rezultate şi discuţii

Pentru a observa influenţa presiunii asupra procesului de atomizare a latexului de PVC de concentraţii c_0=44%, c_0=30%, c_0=15% s-au trasat graficele din figurile 4÷15, atât în coordonate liniare cât şi logaritmice.

După cum se observă în figura 4, dependenţa diametrului mediu (d_m) al particulelor de polimer de presiune în duză este liniară, invers proporţională, cu pante diferite în funcţie de concentraţia PVC în latex.

Cu cât concentraţia latexului este mai redusă, cu atât diametrul particulelor este mai redus pentru aceeaşi valoare a presiunii în duză.

În urma prelucrării datelor experimentale, s-a obţinut următoarea dependenţă între diametru, presiune şi concentraţie (fig. 5, 6).

$$d_m = 8{,}2 + 0{,}6 \,.\, c + (30 + 2{,}5 \,.\, c) \,.\, p$$

unde: d_m = μm, c=%, p=MPa.

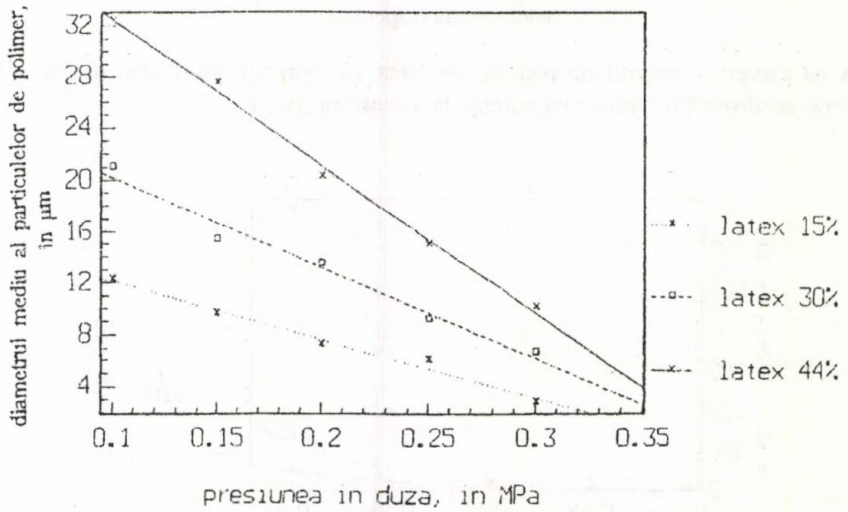


Fig. 4. Dependenţa diametrului mediu d_m al particulelor de polimer de presiunea din duză, diametrul duzei fiind 1,2 mm

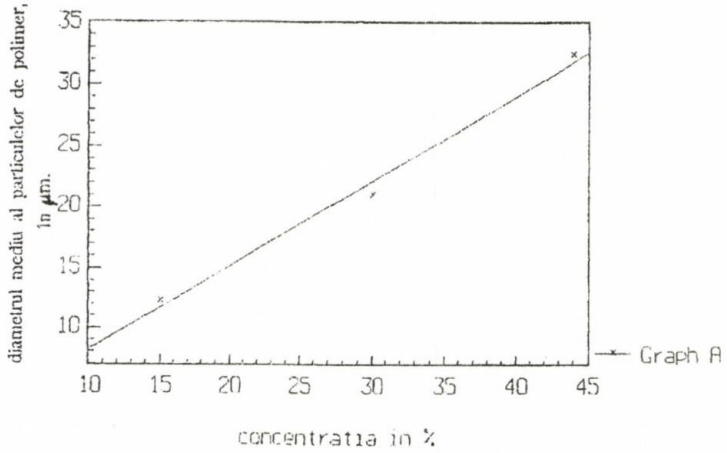


Fig. 5. Variația diametrului peliculelor de polimer în funcție de concentrația suspensiei la presiunile de lucru, și anume: 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35 MPa

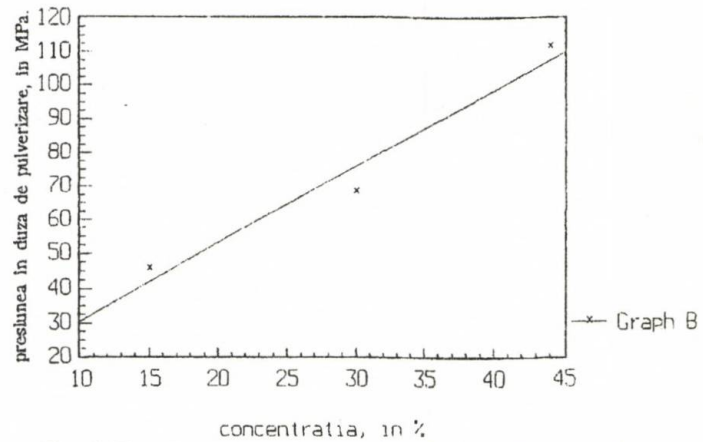


Fig. 6. Variația presiunii din duza de pulverizare în funcție de concentrația suspensiei

În ceea ce privește numărul de picături de latex și suprafața unui litru de latex în funcție de presiunea în duză, se observă o creștere exponențială a acestora (fig. 7 și 8).

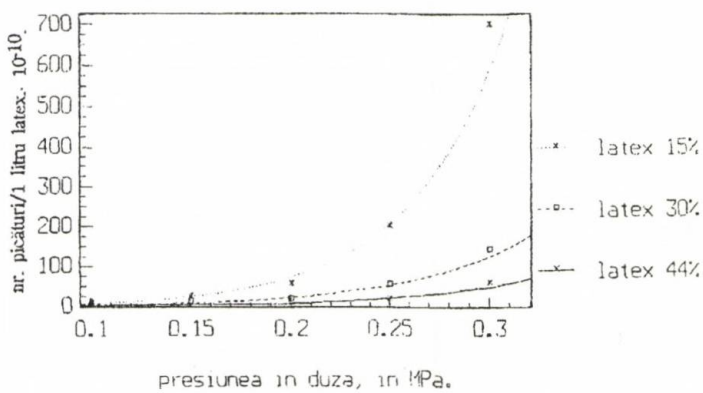


Fig. 7. Dependența numărului de picături dintr-un litru de latex de presiunea din duză

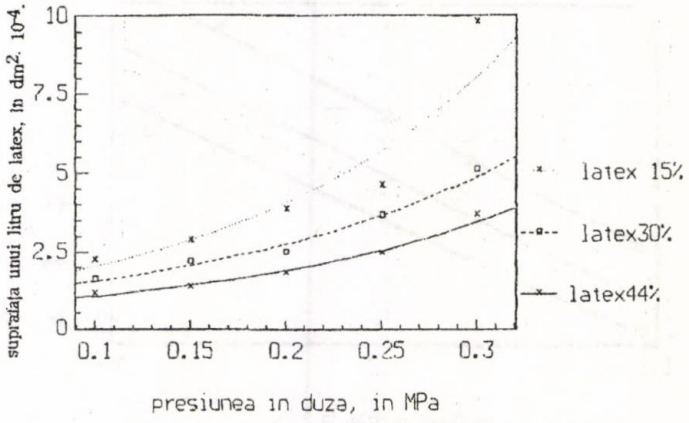


Fig. 8. Dependența suprafeței unui litru de latex în funcție de presiunea din duză

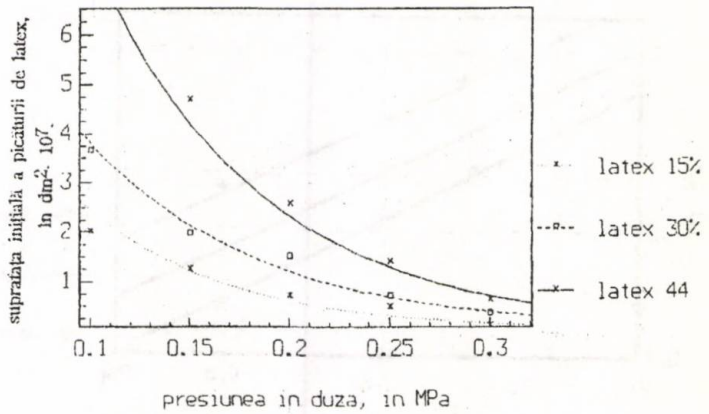


Fig. 9. Dependența suprafeței inițiale a picăturii de latex în funcție de presiunea în duză

În schimb, suprafața inițială a picăturii crește cu creșterea concentrației latexului la aceeași valoare a presiunii în duza de dispersare (fig. 9). În coordonate logaritmice, dependențele sunt liniare (fig. 10-12).

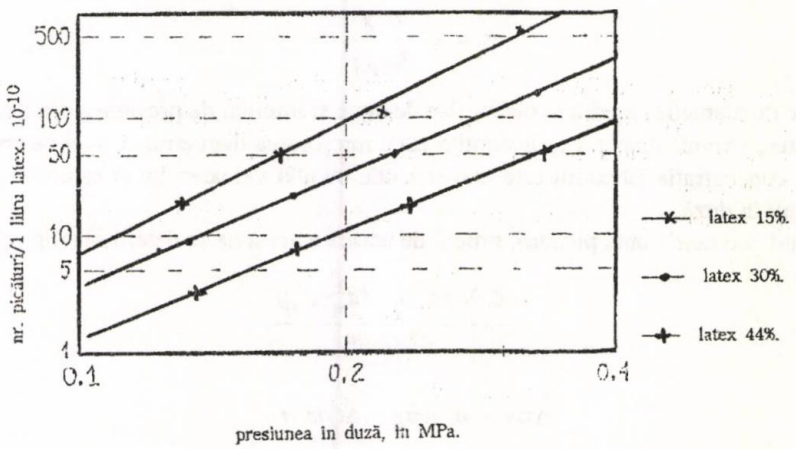


Fig. 10. Dependența numărului de picături dintr-un litru de latex de presiunea din duză, în coordonate logartimice

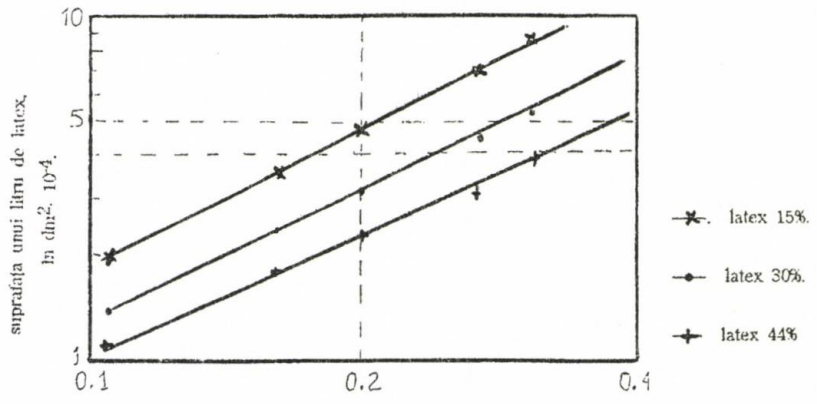


Fig. 11. Dependența suprafeței unui litru de latex de presiunea din duză, în coordonate logaritmice

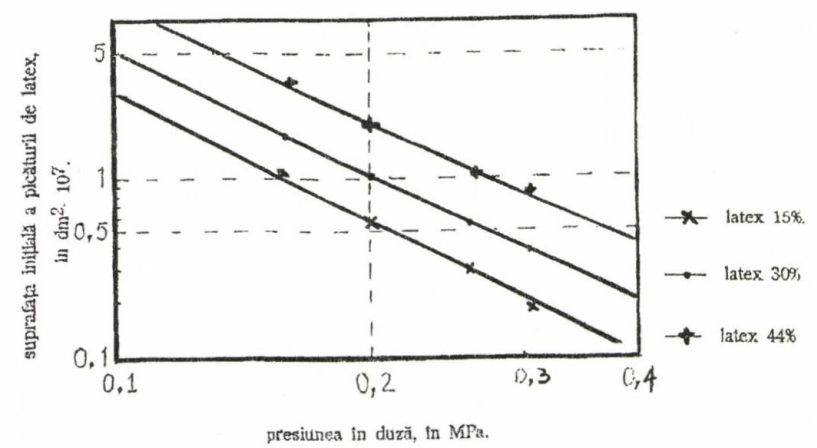


Fig. 12. Dependența suprafeței inițiale a picăturii de latex de presiunea în duză, în coordonate logaritmice

Viteza de evaporare pe unitatea de volum sau de masă crește cu finețea polimerizării, deoarece α - coeficientul de transfer al căldurii prin convecție, crește.

Coeficientul de transfer al căldurii prin convecție se calculează cu relația [5,7]:

$$\alpha = 2 \cdot \frac{\lambda \cdot g}{d_{m,p,l}} \tag{10}$$

În funcție de diametrul mediu al picăturilor de latex și implicit de presiunea din duză, se observă în figura 13 o creștere exponențială a coeficientului α cu micșorarea diametrului, deci cu creșterea presiunii în duză. Cu cât concentrația latexului este mai scăzută, cu atât valoarea lui α este mai mare, la aceeași valoare a presiunii în duză.

Cunoscând geometria unei picături, timpul de uscare a acesteia se determină din relația [5,6].

$$\tau = \frac{0,9cpg \cdot \rho_l \cdot (d_m^2 - d_{mf}^2)}{8\lambda g \Delta xm} \tag{11}$$

$$\Delta xm = 0,9cpg \cdot (\Delta t)\, m/r \tag{12}$$

$$\Delta xm = (t_i - t_f)\, ln\, (t_i - t_s) / (t_f / t_s) \tag{13}$$

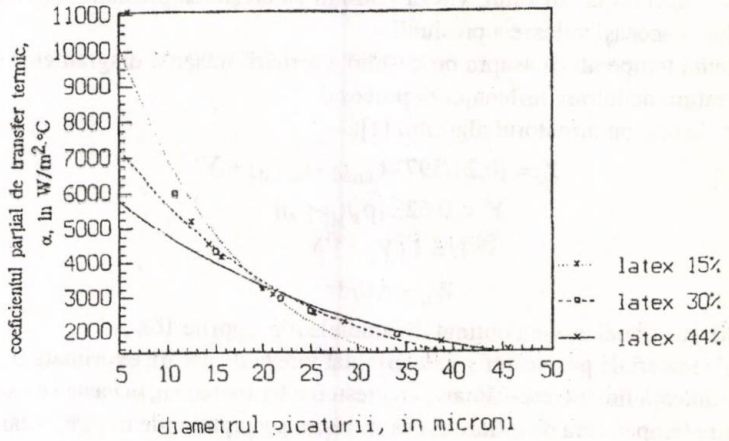


Fig. 13 Dependența coeficientului parțial de transfer termic în funcție de diametrul picăturii de latex

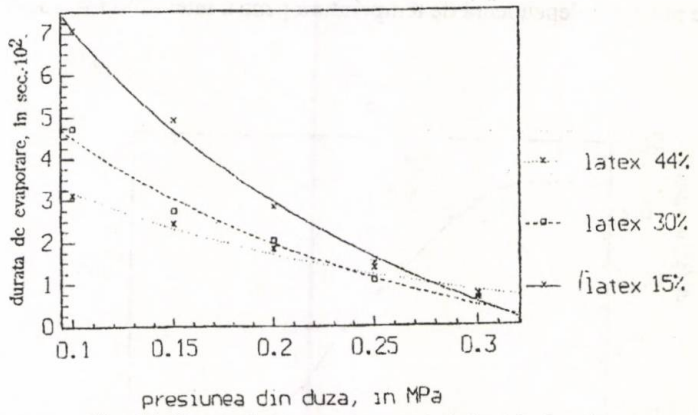


Fig. 14. Durata de evaporare a unei picături în funcție de presiunea din duză

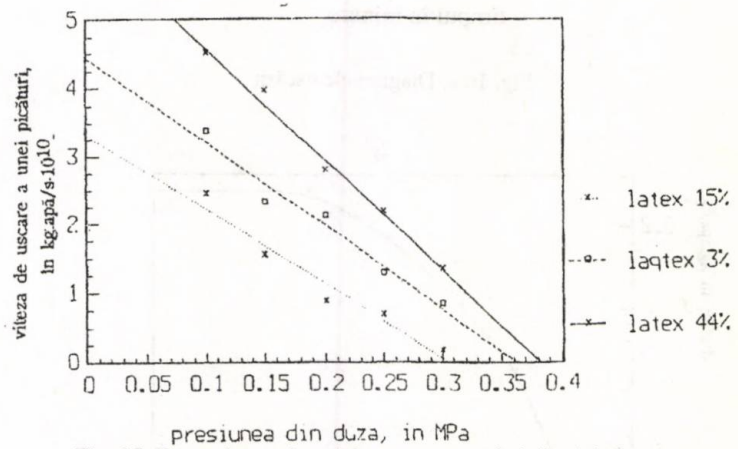


Fig. 15. Dependența vitezei de uscare a unei picături de latex cu presiunea din duză

Timpul de uscare a unei picături scade exponențial cu creșterea presiunii în duză și cu creșterea concentrației latexului (pentru aceeași valoare a presiunii) (fig. 14).

Viteza de uscare a unei picături (kg apă/s) este reprezentată în funcție de presiune printr-o dependență liniară (fig. 15).

Se observă că dependența vitezei de uscare a unei picături de latex cu presiunea din duză are pante

diferite în funcție de concentrația latexului, viteza scăzând cu creșterea presiunii, și crescând cu creșterea concentrației latexului la aceeași valoare a presiunii.

Studiul influenței temperaturii asupra procesului a urmărit trasarea diagramelor viteza de uscare și modul în care temperatura de intrare influențează procesul.

În primul caz s-a utilizat următorul algoritm [1]:

$$Y_e = (0{,}24/597)(t_{umed} - t_{uscat}) + Y' \quad (14)$$

$$Y' = 0{,}622\,[\rho_s/(\rho-\rho_s)] \quad (15)$$

$$U = L(Y_e - Y_i) \quad (16)$$

$$W_u = \Delta U/d\tau \quad (17)$$

În urma testării rezultatelor, s-au obținut diagramele din figurile 16a și b.

Din bilanțul de materiale pe uscător s-a determinat viteza de uscare exprimată în kg apă/h (fig. 17), observându-se o dependență liniară, crescătoare, cu creșterea temperaturii; aceasta se explică prin faptul că mărind diferența dintre temperatura de intrare și cea de ieșire a agentului de uscare, o cantitate mai mare de căldură din aerul de uscare va fi folosită pentru evaporarea apei.

Cunoscând suprafața pe care o oferă 1 l latex la presiunea de dispersare de 0,3 MPa s-a determinat viteza specifică de uscare exprimată în kg/m^2h. Rezultatele experimentale sunt prezentate în figura 18, observându-se că este practic independentă de temperatură pentru intervalul $t \in 135\text{-}150^oC$.

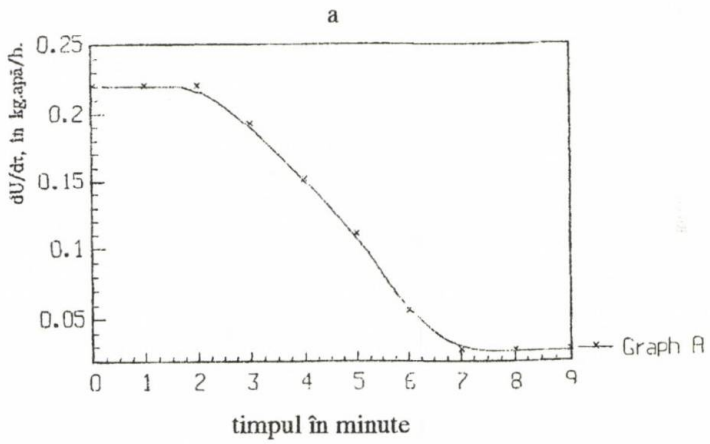


Fig. 16 a. Diagramele uscării

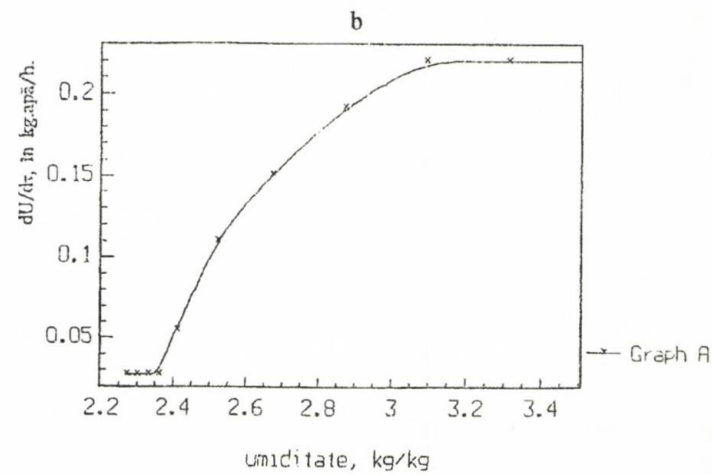


Fig. 16 b. Diagramele uscării

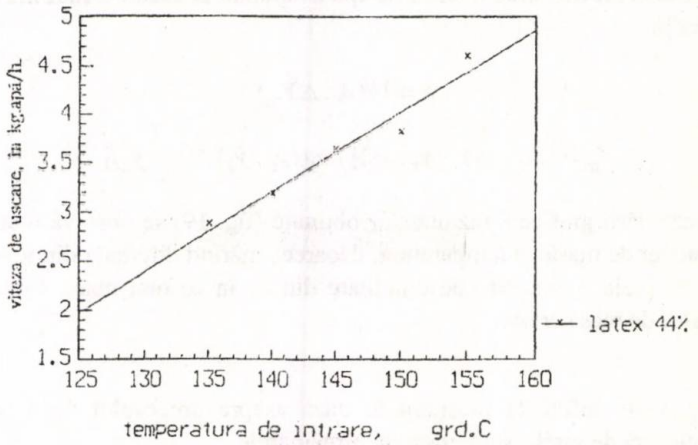


Fig. 17. Dependența vitezei de uscare exprimată în kg apă/h de temperatura de intrare a agentului de uscare

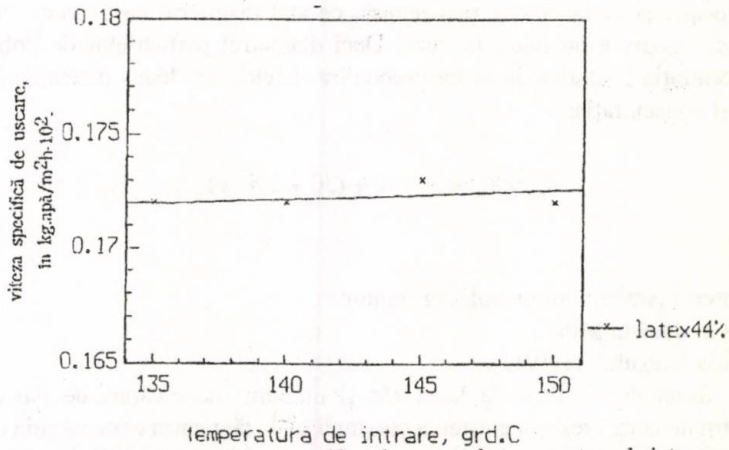


Fig. 18. Dependența vitezei specifice de uscare de temperatura de intrare a agentului de uscare

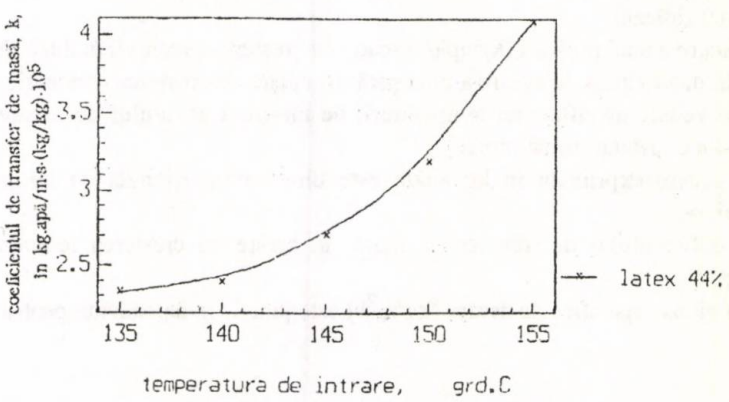


Fig. 19. Dependența coeficientului de transfer de masă de temperatura de intrare a agentului de uscare

Referitor la transferul de masă, debitul de apă evaporată la uscarea unui material poate fi calculat din relația de transfer [8]:

$$k = U/(A \cdot \Delta Y_m) \tag{18}$$

$$\Delta Y_m = [(y_s \cdot y_1) \cdot (y_s \cdot y_2)] / \ln[(y_s \cdot y_1) / (y_s \cdot y_2)] \tag{19}$$

În urma reprezentării grafice a rezultatelor obținute (fig. 19) se observă o creștere exponențială a coeficientului de transfer de masă cu temperatura, deoarece mărind diferența dintre temperatura de intrare și cea de ieșire, aerul preia o cantitate de umiditate din ce în ce mai mare, forța motrice scade, deci coeficientul de transfer de masă crește.

Concluzii

În ceea ce privește influența presiunii în duză asupra procesului de uscare prin atomizare a latexurilor de poli-(clorură de vinil), s-au observat următoarele:

-diametrul picăturilor de latex pulverizat și diametrul particulelor de polimer obținute în urma uscării scade cu creșterea presiunii în duză, dependența fiind liniară, cu pante diferite pentru cele trei latexuri cu care s-a lucrat, de concentrații în solide 44, 30, 15%;

- cu cât concentrația de latex este mai redusă, cu atât diametrul particulelor de polimer este mai redus pentru aceeași valoare a presiunii în duză. Deci diametrul particulelor de polimer depinde și de presiune și de concentrația latexului. În urma prelucrării datelor s-a dedus o relație de dependență între diametru, presiune și concentrație:

$$d_m = 8{,}2 + 0{,}6 \cdot c + (30 + 2{,}5 \cdot c) \cdot p$$

în care:

d_m este diamterul particulelor de polimer, în μm;

p - presiunea în duză în MPa;

c - concentrația latexului de PVC.

- suprafața oferită de un litru de latex cât și numărul de picături de latex ce se obțin prin pulverizarea unui litru de latex cresc cu creșterea presiunii în duză; pentru concentrația de 15%, se obține o creștere exponențială;

- suprafața inițială a picăturilor de latex scade exponențial cu presiunea în duză;

- coeficientul parțial de transmitere a căldurii prin convecție crește cu creșterea presiunii în duză;

- la aceeași valoare a presiunii în duză, durata de uscare a unei picături este mai mică cu cât latexul are o concentrație mai ridicată;

- viteza de uscare a unei picături (kg apă/s) scade cu creșterea presiunii în duză, în schimb la aceeași valoare a presiunii în duză viteza de uscare a unei picături crește cu creșterea concentrației latexului.

Din punct de vedere al influenței temperaturii de intrare a agentului de uscare asupra atomizării latexului de PVC, s-au constatat următoarele:

- viteza de uscare exprimată în kg apă/h este direct proporțională cu temperatura de intrare, dependența fiind liniară.;

- valoarea coeficientului de transfer de masă, k, crește cu creșterea temperaturii de intrare a agentului de uscare;

- dependența vitezei specifice de uscare (kg/m^2h) este practic independentă pentru intervalul $t \in 135 - 150^oC$.

Notații

C_o - concentrația inițială a latexului supus uscării, % masice;

c_{pg} - căldura specifică a agentului de uscare, J/kg grd;

d_m - diametrul mediu al particulelor de polimer, dm;

$d_{m,p,l}$ - diametrul mediu al picăturilor de latex, dm

d_{mi} - diametrul inițial al picăturii de latex, m;

d_{mt} - diametrul final al picăturii de latex, m;

m_p - masa particulelor de polimer, kg;
m_a - masa de apă corespunzătoare unei particule de polimer, kg;
ρ_a - densitatea apei, kg/dm^3;
ρ_p - densitatea particulelor de polimer, kg/dm^3;
ρ_l - densitatea suspensiei, kg/m^3;
k - coeficientul de transfer pentru faza gazoasă, kg/m^{2}hkg/kg;
L - debitul agentului de transfer termic, m^3/h;
n - numărul de picături de latex;
p_s - presiunea de saturație, mm Hg;
r - căldura de vaporizare a apei, J/kg;
S - suprafața unei picături de latex, dm^2;
S^* - suprafața oferită de 1 l de latex, dm^2;
α - coeficientul de transfer de căldură prin convecție, W/m^{2}grd;
λ - conductivitatea termică a agentului de uscare, W/mgrd;
τ - timpul de uscare a unei picături de latex, s;
t_i, t_f - temperatura inițială, respectiv finală, a agentului de uscare, °C;
t_s - temperatura la suprafața picăturii, °C;
t_{umed} - temperatura termometrului umed, °C;
t_{uscat} - temperatura termometrului uscat, °C;
U - umiditatea pierdută de material în uscător, kg/h;
V_a - volumul de apă care înconjoară particulele de polimer, dm^3;
V_p - volumul particulei de polimer, dm^3;
$V_{p,1}$ - volumul picăturii de latex, dm^3;
Y_e - umezeala aerului la ieșire, kg/kg;
Y_i - umezeala inițială a aerului, kg apă/kg aer uscat;
ΔY_m - forța motoare medie, kg umiditate /kg aer uscat;
W_u - viteza de uscare, kg/h.

Bibliografie

1. BRATU, Em. A., Operații și utilaje în industria chimică, 1, Ed. Tehnică, București, 1960
2. DITTMAN, F.W. și COOK, E.M., Analyzing a Spray Dryer, Drying 1992, p. 1
3. ZBICINSKI, I., Application of multiobjective optimization to spray Drying, , Elsevier Science Publishier, 1992, p. 515
4. BUTUCEA, V. SÎRBU, A., GEORGESCU, C.S., IONESCU, A. și DEACONESCU, I., Rev. Roum. Chim., **34**, p. 1155
5. CZESLAW. S., Bazele teoriei și tehnicii uscării, Ediția a II-a, Ed. Tehnică, București, 1984
6. DĂSCĂLESCU, A., Uscarea și aplicațiile ei industriale, Ed. Tehnică, București, 1964
7. MIHĂILĂ, C., CALVIANU, V., MARINESCU, M. și DĂSCĂLESCU, Al., Procese și instalații industriale de uscare, Seria Termofrig., Ed. Tehnică, București, 1982
8. FLOREA, O., JINESCU, G., VASILESCU, P., BALABAN, C. și DIMA, R., Operații, și utilaje în industria chimică. Probleme pentru subingineri. Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1980

Intrat în redacție: 19 II 1997

PAUL VASILESCU
ROXANA CRUȚESCU

O metodă de dimensionare a hidrocicloanelor

C.Z.: 66. 066. 4

The hydrocyclones, separators used in heterogeneous liquid systems separation, are frequently employed in the technological units of the process industries (i.e. chemical, petrochemical, metallurgical and siderurgical, food pulp and paper) and of the waste waters treatment.
The paper proposes a hydrocyclone sizing method based on 3 charachteristic parameters (nominal diameter, flowrate and feeding pressure).
This method is simple, rapid and efficient, being similar to that used in multi-tube heat exchangers.

Hidrociclonul este un utilaj tehnologic des utilizat în industriile de proces pentru separarea sistemelor eterogene lichide (solid-lichid, lichid-lichid sau solid-lichid-lichid), realizată în câmp centrifugal, ceea ce mărește mult viteza de sedimentare a fazei dispersate.

Hidrocicloanele, comparativ cu decantoarele, filtrele și centrifugele, prezintă următoarele avantaje: construcție simplă și mărirea gradului de ocupare a suprafețelor productive (reducerea cheltuielilor de investiție), reducerea cheltuielilor materiale, energetice și de întreținere (reducerea cheltuielilor de operare), mărirea productivității (timp de staționare redus) și regim continuu de funcționare.

În funcție de procesul tehnologic, hidrocicloanele pot înlocui în schema tehnologică decantoarele filtrele și centrifugele sau pot funcționa în combinație cu acestea, având însă un efect economic însemnat.

Se recomandă utilizarea lor, cu o eficiență deosebită, pentru separarea particulelor de dimensiuni mai mici de 5 μm [1].

În această lucrare este prezentată elaborarea unei metode de dimensionare a hidrocicloanelor, constituită din două etape consecutive și anume: o etapă de predimensionare, ce constă în alegerea unui hidrociclon luând în considerare trei parametri, selecția fiind în funcție de natura sistemului de separat și de proprietățile lui fizice și etapa de verificare a geometriei hidrociclonului propus pentru realizarea separării impuse. Metoda de dimensionare propusă este simplă, rapidă și duce la stabilirea unei geometrii adecvate a aparatului, fiind verificată prin testarea unor hidrocicloane în funcțiune.

Tipuri de hidrocicloane

Modul în care faza dispersată este separată din faza continuă lichidă este redat în figura 1.

Suspensia sau emulsia este alimentată în hidrociclon prin intermediul unui racord tangențial care generează de-a lungul suprafeței interioare a corpului hidrociclonului o curgere elicoidală primară. Racordul inferior și forma tronconică a aparatului previn descărcarea totală a debitului de alimentare și în același timp, determină o mișcare elicoidală secundară, ascendentă, către racordul superior de descărcare a fazei lichide.

Mișcarea elicoidală primară generează forțe centrifugale joase, care fac ca particulele grosiere să se depună pe peretele hidrociclonului. Atât viteza circulară, cât și viteza unghiulară sunt mult mai înalte în curgerea elicoidală secundară decât în cea primară, astfel separându-se particulele fine în direcția radială.

Conf. dr. ing. PAUL VASILESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială;
ing. ROXANA CRUȚESCU, Compania Română de Petrol SA. București

Particulele fine, în parcursul lor, întâlnesc particulele grosiere depuse şi împreună alunecă de-a

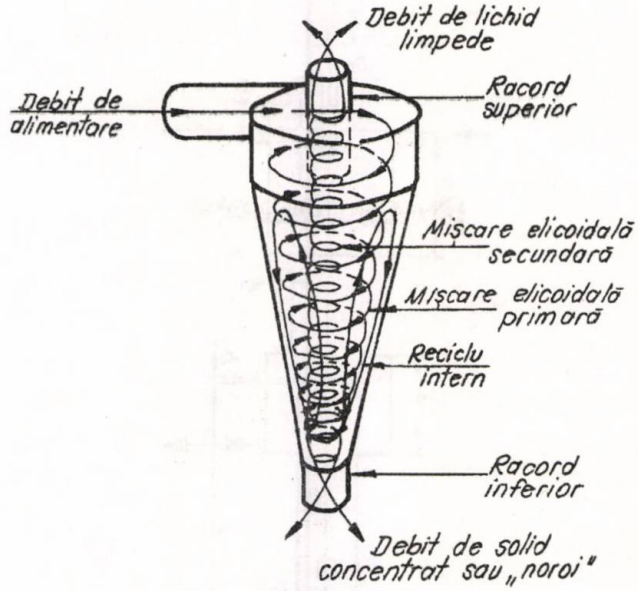


Fig. 1. Modelul curgerii fazei solide în hidrociclon

lungul peretelui, către racordul de descărcare inferior, pentru a fi evacuate sub forma unui fluid concentrat cu faza dispersată.

O parte din particulele fine, din depunerea secundară, urmează un reciclu intern, ceea ce face să pară că hidrociclonul funcţionează ca un separator în două trepte.

Accelerarea debitului de alimentare în interiorul hidrociclonului se obţine prin efectul combinat al admisiei tangenţiale şi injecţiei alimentării sub presiune.

Scurt-circuitul între admisia şi evacuarea debitului de fluid este evitat prin extinderea racordului superior de evacuare în interiorul hidrociclonului. Acest racord prelungit pe de o parte face ca fluidul admis tangenţial în interiorul hidrociclonului să se înfăşoare în jurul lui, generând mişcarea elicoidală primară, şi pe de altă parte formează sfârşitul mişcării elicoidale secundare, permiţând astfel evacuarea lichidului.

Tipurile constructive de hidrocicloane se pot clasifica în concentratoare-limpezitoare (când este combinat cu un alt utilaj de separare solid-lichid sau când se doreşte limpezirea lichidului), clasificatoare (când se doreşte separarea multifracţionară a fazei solide) şi separatoare (când se doreşte separarea lichidelor nemiscibile de densităţi diferite).

Hidrocicloanele concentratoare-limpezitoare utilizate pentru recuperarea maximă a fazei solide şi, respectiv, a fazei lichide, sunt realizate în patru variante constructive:

- cilindru scurt - con lung (racordurile de alimentare şi evacuare au diametre mici şi funcţionează cu o cădere mare de presiune);
- cilindru lung - con scurt (diametrul racordurilor este mai mare decât în cazul precedent şi funcţionează cu cădere de presiune redusă);
- cilindru lung - con scurt cu inel deflector (având rolul de a împiedica evacuarea noroiului la suprafaţa fundului);
- modificat (utilizat pentru îmbogăţirea materialelor cu granulaţie fină).

Hidrociclonul clasificator cel mai des utilizat este cel cilindric, în echicurent, cu descărcarea produselor de separare după diverse raze.

Hidrociclonul separator, pentru separarea a două lichide nemiscibile, cel mai des utilizat este cel redat în figura 2.

Atunci când se doreşte realizarea unei capacităţi ridicate, combinată cu factori de accelerare înalţi, sau separarea suspensiei alimentată într-un număr de fracţiuni de diferite mărimi de particule, se recomandă multihidrocicloanele (hidrocicloane multiple), asamblate în grup sub formă de "ciorchine",

aparate identice, sau în serie, aparate de dimensiuni diferite.

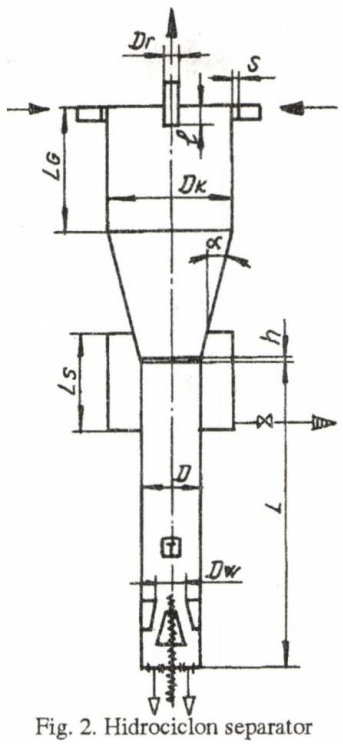


Fig. 2. Hidrociclon separator

Parametri caracteristici hidrocicloanelor

La curgerea spirală, viteza circulară crește cu descreșterea diametrului de rotație, în timp ce momentul unghiular rămâne constant în condiții ideale, fără fiecare, deci:

$$v_i r_i = \text{constant} \tag{1}$$

În practică, datorită pierderii de energie prin frecare, ecuația (1) devine:

$$v_i r_i^{\,n} = \text{constant} \tag{2}$$

în care "n", o constantă pentru un sistem dat, variază între 0 și 1. Pentru apa limpede n = 0,7 și descrește cu creșterea concentrației în faza solidă.

Pentru o valoare medie n = 0,5, viteza tangențială maximă este prezentă în mișcarea elicoidală secundară, în stratul de lichid adiacent miezului central de aer și este redată de relația:

$$v_o = v_F (D/D_o)0,5 \tag{3}$$

în care viteza liniară a debitului de alimentare în punctul intrării în hidrociclon se poate calcula cu relația:

$$F = \frac{Q}{A_i} \tag{4}$$

Viteza tangențială maximă este limitată de energia necesară de pompare, care, neglijând pierderile prin frecare, se poate calcula cu relația:

$$v = \left(\frac{2\Delta p}{\rho_s}\right)^{0,5} \tag{5}$$

Vitezele circulară și unghiulară generează mișcările elicoidale primară și secundară, caracterizate de acclerația centrifugă, se exprimă printr-un factor de accelerare de-a lungul peretelui ciclindric, a cărui caloare medie se poate calcula cu relația:

$$z = (Z_o Z_F)^{0,5} \tag{6}$$

Întrucât:

$$z_o = \frac{4\Delta p}{gD_o\rho_s} \tag{7a}$$

$$\Delta p = gH\rho_s \tag{7b}$$

$$z_F = \frac{2v_F^2}{gD} = \frac{4\Delta pD_o}{gD^2\rho_s} \tag{7c}$$

rezultă:

$$z = \frac{4H}{D_o} \tag{8}$$

Într-o alimentară centrifugală, viteza de sedimentare se calculează cu relația:

$$x_{o,c} = w_{o,g}\, z \tag{9}$$

în care viteza de sedimentare în câmp gravitațional se calculează cu relația lui Stokes:

$$w_{o,g} = \frac{1}{18} d^2 p \frac{\rho_p - \rho}{\eta} g \tag{10}$$

Se constată că raportul de depunere crește cu creșterea temperaturii, datorită scăderii vâscozității fazei lichide.

Datorită faptului că odată cu creșterea conținutului de fază solidă, curgerea lichidului printre particule este împiedicată, viteza reală de sedimentare este:

$$w_{o,c}^* = w_{o,c}\,\beta \tag{11}$$

în care factorul de împiedicare a depunerii, β, poate fi definit ca o funcție de spațiul liber între particule:

$$\beta = \varepsilon^2\varepsilon^{-4,2(1-\varepsilon)} \tag{12}$$

Pentru un conținut de fază solidă de 10%, 20% și 30% de nisip în apă, factorul ε este 0,5, 0,25 și respectiv 0,125, ceea ce determină o reudcere a vitezei de sedimentare cu factorii 2,4 și 8.

În timpul procesului de separare, care are loc într-un hidrociclon, numai anumite particule vor fi îndepărtate din suspensie, particulele mai fine trecând odată cu lichidul prin racordul superior de evacuare; presul poate fi caracterizat astfel de o mărime de particulă sub care separarea nu mai are loc, adică de punctul de separare.

Punctul de separare a unui hidrociclon rezultă din combinarea accelerației centrifuge și a timpului de staționare, valoarea sa putând fi determinată de relația:

$$d_s = \left(\frac{18\eta q}{g(\rho_p - \rho)\bar{z}}\right)^{0,5} \tag{13}$$

Ținând seama de faptul că $\bar{z}$ se poate calcula cu ecuația (8) și q din raportul dintre capacitatea hidrociclonului și aria de separare, definită ca suprafața cilindrului de limpezire, rezultă relația:

$$d_s = \left(\frac{18\eta}{g(\rho_p - \rho)}\right)^{0,5} K_1 \left(\frac{DD_F}{L}\right)^{0,5} H^{-(0,5)} \tag{14}$$

în care constanta K_1 este definită de relația:

$$K_1^2 = (K_2 g^{0,5})/4\pi \tag{15}$$

Punctul de separare d_s, poate fi modificat, fie prin modificarea dimensiunilor geometrice ale hidrociclonului, fie prin presiunea de operare, aceasta din urmă fiind neeconomică.

Puncul de separare poate fi calculat pentru alte materiale solide decât nisipul, cu relația:

$$d_{s,i} = d_s(\rho_n - \rho)/(\rho_p - \rho)^{0,5} \tag{16}$$

Capacitatea unui hidrociclon se poate calcula cu următoarea relație:

$$Q = K_3 D^2 \left(\frac{\Delta p}{\rho_s}\right)^{0,5} \tag{17}$$

în care:

$$K_3 = K_2 \lambda^{-0,5} \tag{17a}$$

$$\lambda = L/D \tag{17b}$$

Constanta K_3 are valori în domeniul (0,8-1,4), depinzând de caracteristicile geometrice ale hidrociclonului.

Performanță hidrociclonului este dată prin factori adimensionali, care depind de diviziunea celor două faze (solidă, lichidă) la cele două racorduri de evacuare, inferior și superior, și anume:

- fracția masică recuperată de solid:

$$\theta = \frac{M_i}{M_F} \tag{18}$$

- volumul total de lichid separat:

$$\alpha = \frac{Q_s}{Q_F} \tag{19}$$

- eficiența separării, cu relația Rietema [2]:

$$\Phi = \frac{\rho_p [Q_F (M_i - M_F) - Q_s M_F]}{M_F (\rho_p Q_F - M_F)} \tag{20}$$

Metoda de dimensionare

Constă în două etape succesive:

- alegerea, selectarea hidrociclonului (dimensiunile geometrice) pe baza a trei parametrii principali și anume: diametrul nominal, capacitatea de curgere (debitul de alimentare ce urmează a fi prelucrat) și presiunea alimentării (căderea de presiune în hidrociclon);
- verificarea hidrociclonului ales, propus.

Pentru determinarea diametrului nominal al hidrociclonului, D, mm, se utilizează diagrama din figura 3, în care ordonata, d_{T50}, μm, diametrul de seperare la care eficiența de separare este 50%, este cunoscut sau a fost determinat cu relația de calcul a lui d_s, ecuația (13) sau ecuația (14).

Întrucât curbele sunt specifice pentru sistemul nisip - apă, pentru alte materiale se poate utiliza pentru calculul punctului de separare, d_s, relația:

$$d_s = d_{s,nisip} \sqrt{\frac{1,65}{\Delta p} \eta} \tag{21}$$

în care:

p = kg / kdm^3 și η = cP.

Pentru determinarea debitului de suspensie sau emulsie ce poate fi prelucrat, se utilizează diagrama prezentată în figura 4.

Sunt trasate două drepte corespunzătoare unei presiuni maxime și minime a alimentării. Numărul de hidrocicloane necesar a fi instalat în cadrul bateriei, se poate determina prin împărțirea capacităților totale de curgere a instalației la capacitatea specifică de curgere, rezultă din diagramă.

Presiunea de alimentare necesară operării unui hidrociclon se determină din diagrama redată în figura 5, în funcție de diametrul nominal al hidrociclonului.

Alimentarea într-un hidrociclon se poate efectua prin cădere liberă sau prin intermediul unei pompe.

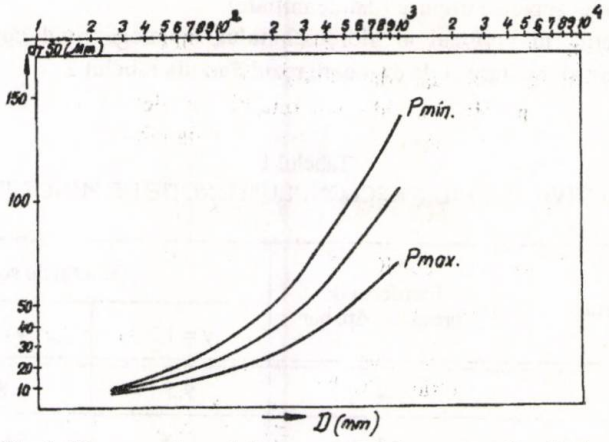


Fig. 3. Diagrama de variație a punctului de separare funcție de diametrul nominal al hidrociclonului

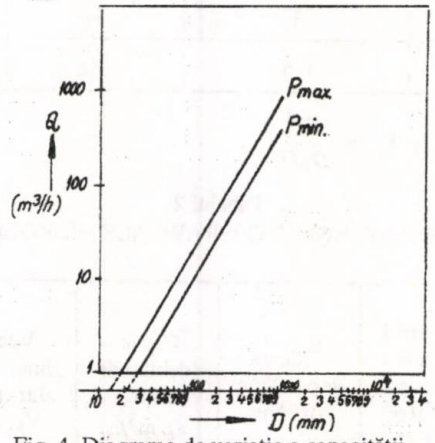


Fig. 4. Diagrama de variație a capacității hidrociclonului în funcție de diametrul nominal al hidrociclonului

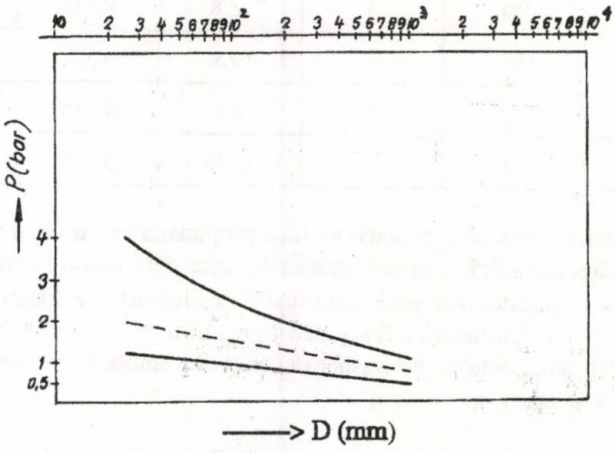


Fig. Diagrama de variație a presiunii necesară alimentării în funcție de diametrul nominal al hidrociclonului

Pentru a crea un debit stabil în interiorul hidrociclonului, dar și pentru a compensa pierderile de presiune datorită frecărilor, trebuie menținut un minim d epresiune la racordul de alimentare a hidrociclonului, reprezentată în diagramă de linia inferioară; în același timp, se recomandă a nu se depăși curba superioară.

Cu ajutorul celor trei parametri, prin utilizarea celor trei diagrame, este posibilă o selecție rapidă a hidrociclonului necesar unei separări impuse (datele inițiale).

Odată stabilit diametrul nominal al hidrociclonului, se alege tipul constructiv din tabelul 1, dimensiunile racordului de alimentare și de evacuare rezultând din tabelul 2.

Tabelul 1

DATE CONSTRUCTIVE ALE HIDROCICLONULUI FUNCȚIE DE PUNCTUL DE SEPARARE

Diametrul nominal D, mm	Raportul, L / D	Pierderea de presiune, Δp, bar	Punctul de separare d, μm		
			y = 1,2	y = 1	y = 0,8
50	4	4	9,5	8	6,5
100	3,5	3	15,5	13	10,5
200	3	2	26,5	22	17,5
500	2,5	1	54	45	36
1250	1,5	0,5	132	110	88

Obs.:în cate $y = (\frac{1}{K_N})^{0,5}$ *si* $K_N = \frac{D^2}{D_F D_o}$

Tabelul 2

DATE CONSTRUCTIVE ȘI DE OPERARE ALE HIDROCICLOANELOR

Diametrul nominal D, mm	Diametrul racordului de alimentare D_F, mm	Diametrul racordului sup. de evacuare D_o, mm	Căderea de presiune Δp, bar	Capac. (debitul de alim.) Q, m^3/h	Viteza lineară de alimentare V_F, m/s	Viteza tangențială v, m/ slineară de alimentare V_o, m/s	Factor de accelerare, $\bar{z}$
50	15	20	4	6	9,43	28	3200
100	30	40	3	28,8	8,175	24,25	1200
200	60	80	2	67,9	6,67	19,8	400
500	150	200	1	300	4,715	14	80
1250	375	500	0,5	1326	3,395	9,9	16

Verificarea hidrociclonului ales, propus, se face propunând vF, a cărei valoare experimentală în funcție de diametrul hidrociclonului și natura suspensiei este data (cunoscută) în funcție de diametrul hidrociclonului și natura suspensiei este dată (cunoscută) în literatura de specialitate [2], cunoscându-se datele referitoare la amestecul ce urmează a fi separat: d_p, ρ_p, ρ, η, ε.

Se determină mai întâi debitul de suspensie (sau de emulsie) pe care poate să-l prelucreze hidrociclonul propus, din ecuația (4):

$$Q = v_F A_i = v_F \frac{\pi D_F^2}{4} \tag{22}$$

Se determină căderea de presiune la care se operează hidrociclonul din ecuația (3) și ecuația (5):

$$\Delta p = \frac{v_o^2 \rho_s}{2} \tag{23}$$

Se stabilește înălțimea hidrociclonului, calculând zo cu ecuația (7a), cu relația:

$$H = \frac{z_o D_o}{4} \tag{24}$$

verificându-se cu ecuația (8) în care z s-a calculat cu ecuația (6), în prealabil determinându-se și z_F cu ecuația (7c).

În continuare se verifică dacă hidrociclonul propus realizează separarea dorită, cerută (impusă), adică valoarea lui d_s cu ecuația (13).

Dacă valoarea obținută, $d_{s,calculat}$ cu valoarea din diagrama din figura 3, este mai mică $d_{s,impus}$, rezultă că hidrociclonul propus realizează separarea cerută; dacă nu se reia calculul pentru următoarea marime de hidrociclon apropiată. Dacă în acest caz condiția nu este îndeplinită se reia calculul, modificându-se viteza de alimentare a suspensiei, v_F, și implicit căderea de presiune, Δ_p, sub care se operează, prin modificarea racordului de alimentare, D_F.

Se constată că metoda de dimensionare propusă este asemănătoare cu cea pentru schimbătoarele de căldură multitubulare.

Concluzii

Metoda de dimensionare elaborată este simplă, rapidă și eficientă, permițând și efectuarea unor modificări constructive ale hidrocicloanelor standardizate, ca de exemplu diametrul de alimentare a sistemului de separat.

Se poate aplica și când se dispune de date insuficiente, cât și pentru realizarea unor hidrocicloane disponibile.

Gradul de încredere al metodei este validat prin testarea experimentală a unor hidrocicloane industriale în funcțiune.

alimentare

Bibliografie

1. SVAROVSKY, L., Solid Liquid Separation, Butterworth Ltd., Londra, 1979
2. SCHWALBACH, W.W., Filtration & Separation, iulie/august, 1988, p. 264
3. BEDNARSKI, S. și LISTEWNIK, J., Filtration & Separation, martie/aprilie, 1988, p. 92

Intrat în redacție: 28 I 1997

IOAN PÂRJOL
OCTAVIAN FLOAREA

Aspecte privind curgerea gaz-lichid în dispozitive gaz-lift

II. Modelarea fracției de gaz în straturi "stagnante" gaz-lichid în tuburi scurte

C.Z.: 562. 694

In the paper on the basis of a correlation for length Taylor's bubble derived by Mishime and Ishii, the authors give a theoretical explantatin for the average void fraction, deduced by an earlier experimental work. The equation for the void fraction is valid for gas-liquid bed, in a small diameter tube of gas-lift loop.

Lucrarea de față încearcă să dea o explicație analitică a variației fracției medii de gaz în straturi bifazice gaz-lichid "stagnante" la trecerea gazului prin strat în cazul când există două coloane de fluid, una conținând stratul bifazic, iar cealaltă lichidul neaerat. Aceste două coloane alcătuite din tuburi cu diametrul de 20 mm comunică pe la partea inferioară, ele fiind parte a unui sistem gaz-lift cu tub exterior de circulație.

Analiza se bazează pe o reprezentare simplificată a comportării în curgere a bulelor Taylor, abordarea bazându-se pe vitezele deduse din modelul fluxului derivat (drift flux model).

Aspecte teoretice

Sistemele bifazice, cele în strat fix al unei faze sau în circulație a întregului mediu bifazic, conțin în ecuațiile, care le descriu, doi parametri importanți, primul, fracția de gaz, al doilea, calitatea curgerii. Calitatea curgerii apare în cazul circulației ambelor faze, pe când fracția de gaz este necesară indiferent de situație și reprezintă o măsură a rezistenței hidrodinamice la curgerea gazului prin strat. Efortul experimental și teoretic este îndreptat în scopul obținerii acestui parametru ca valori medii și locale.

Mai multe lucrări [2,4,5,7,9] au arătat că într-un strat stagnat bifazic gaz-lichid, fracția de gaz nu variază pe înălțimea acestuia.

În straturi de înălțimi diferite fracția de gaz nu are aceeași valoare medie, lucru dovedit într-o lucrare experimentală [11].

Experimental fracția de gaz se determină printr-o serie de metode [2] ca: măsurarea cu termocupluri, sonde conductometrice, anemometre cu fir cald, sonde cu fibre optice, care presupun, în general, existența unui calculator de proces pentru analiza datelor în timp real sau cel puțin înregistrarea lor automată. În lucrarea [11] s-a folosit un procedeu simplu, dar suficient de precis, pentru determinarea fracției medii de gaz . În literatură există mai multe ecuații cum sunt cele ale lui Akita și Yoshida, 1973, [13] pentru coloane:

$$\frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)^4} = Fr \cdot Ga^{0,5} \cdot Eo^{1/8} \qquad (1)$$

Pentru dispozitive gaz-lift cu tub de recirculație exterior dar cu un diametru mare al coloanei cu amestec bifazic Merchuk [7] se obține o ecuație care depinde numai de viteza superficială a gazului:

$$\varepsilon = 0,047 \cdot W_{sg}^{0,59} \qquad (2)$$

Ing. IOAN PÂRJOL și prof. OCTAVIAN FLOAREA, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

iar pentru un dispozitiv gaz-lift cu tub central (draft tube) Blenke [5] propune ecuația:

$$\varepsilon = 2{,}62 \cdot W_g \tag{3}$$

unde:

W_g este viteza gazului în toată secțiunea aparatului.

În lucrarea [10] se prezintă ecuația:

$$\varepsilon = 0{,}91 \cdot Fr^{0{,}951} \, (d/d_o)^{0{,}1642} \tag{4}$$

unde:

$Fr = W_{sg}/(gd)^{0{,}5}$;

d_o - diametrul duzei de intrare a gazului;

d - diametrul coloanei.

Autorii acestei lucrări au obținut o expresie, care ține cont de înălțimea stratului bifazic, element important în proiectare [11], de forma:

$$\varepsilon = 1{,}22 \cdot h^{0{,}196} \cdot W_{sg}^{0{,}6} \tag{5}$$

Scopul lucrării de față este susținerea teoretică a ecuației (5) pentru aceasta plecându-se de la un model fizic pentru curgerea în bule Taylor prezentat de Mishima și Ishii [12]. Lucrarea [12] folosește acest model pentru deducerea criteriului de tranziție între curgerea bifazică în bule Taylor și cea fragmentată (churn flow), condiția obținută pentru lungimea bulei fiind prelucrată de autorii acestei lucrări în vederea justificării ecuației (5).

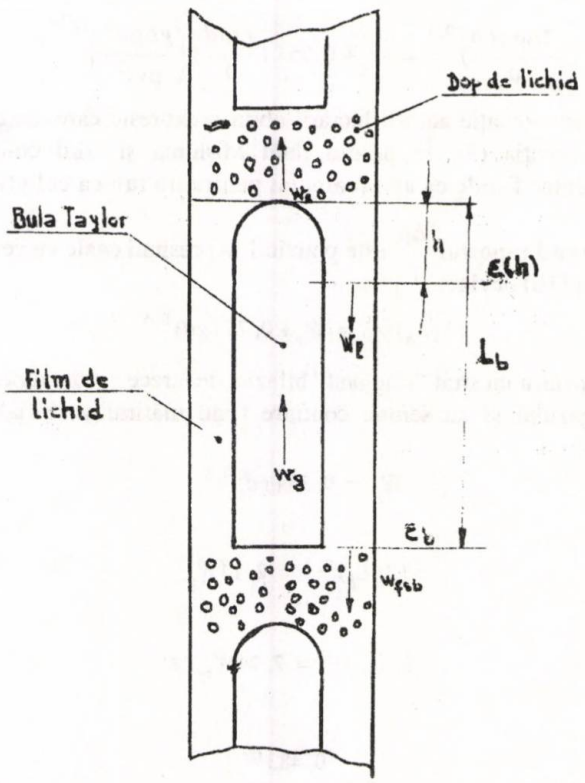


Fig. 1. Aplicarea legii lui Bernoulli la bulă Taylor după [11]

A putut fi utilizat acest model fizic deoarece experimental în dispozitivul gaz-lift utilizat s-a lucrat în domeniul bulelor Taylor. Mishima și Ishii scriu ecuația Bernoulli pentru o bulă ideală prezentată în figura 1, din care este explicitată fracția de gaz locală. Ecuația dată de ei are forma:

$$\varepsilon(h) = \frac{(2gh\Delta\rho/\rho)^{0,5}}{(2gh\Delta\rho/\rho)^{0,5} + (c_o - 1)\, W_s + 0{,}35\,((\Delta\rho g d)/\rho)^{0,5}} \tag{6}$$

în care:

$\Delta\rho$ este diferența de densitate între lichid și gaz;

ρ - densitatea lichhidului;

w_s - viteza amestecului bifazic.

În ecuația (6) viteza gazului pentru o bulă Taylor (slug bubble) a fost calculată cu ecuația fluxului derivat (drift flux model) a lui Findlay și Zuber:

$$W_g = C_o W_g + 0,35\sqrt{g\Delta\rho d/\rho} \tag{7}$$

în care:

C_0 este constantă;

W_g - viteza reală a gazului;

d - diametrul țevii; viteza amestecului bifazic este suma vitezelor superficiale ale celor două faze:

$$W_s = W_{sg} + W_{sl} \tag{8}$$

Ultimul termen din ecuația (7) reprezintă viteza fluxului derivat și în acest caz este exprimată prin ecuația obținută de D. Dumitrescu. în 1942 pentru un ansamblu de bule. Prin integrarea pe întrega înălțime a bulei se obține fracția de gaz medie:

$$\varepsilon = -\frac{A}{L_b}\int_0^{Lb} \varepsilon(h)\,dh \tag{9}$$

în care:

L_b este lungimea bulei Taylor. După câteva transformări redate în detaliu în [12] se obține următoarea expresie:

$$\left(\frac{2\Delta\rho g L b}{\rho}\right)^{0,5} = W_s + 0,75\left[\left(\frac{gs\rho d}{\rho}\right)\left(\frac{g\Delta\rho d^3}{\rho\nu t^2}\right)^{1/18}\right] \tag{10}$$

Plecând de la această ecuație autorii lucrării obțin o expresie care, completată cu o serie de date experimentale, justifică ecuația (5). În primul rând Mishima și Ishii consideră factorul conținând viscozitatea egal cu 3 pentru fluide ca apa (calculat pentru un tub ca cel utilizat de autori este 2,7 la d=20mm). În al doilea rând raportul $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ este practic 1 la presiuni egale cu cea atmosferică. Ținând cont de aceste precizări ecuația (10) devine:

$$(2gL_b)^{0,5} = W_s + 0,75\,(gd)^{0,5} \tag{11}$$

Termenul $W_s = 0$ pentru un strat "stagnant" bifazic, deoarece viteza superficială a lichidului trebuie să fie egală cu cea a gazului și au semne contrare fiind mărimi vectoriale. Ținând cont că viteza Dumitrescu are expresia:

$$W_g = 0,35\,(gd)^{0,5} \tag{12}$$

Ecuația (11) devine:

$$(2gL_b)^{0,5} = 2,14W_g \tag{13}$$

sau,

$$(2gL_b)^{0,5} = 2,14W_{sg}/\varepsilon \tag{14}$$

de unde rezultă:

$$\varepsilon = \frac{0,483W_{sg}}{L_b^{0,5}} \tag{15}$$

Lungimea bulei Taylor poate fi aproximată cu următoarea relație considerând-o ciclindrică.

$$L_b = V_s \,.\, e\,/\,(A\,.\,n) \tag{16}$$

în care:

V_s - este volumul stratului bifazic;

A - secțiunea tubului;

n - numărul de bule din strat (nu este număr întreg). S-a făcut aproximarea că secțiunea bulei este egală cu secțiunea A a tubului. Deoarece înălțimea stratului apare în ecuația:

$$V_s = A\,.\,h \tag{17}$$

ecuația (16) devine:

$$L_b = \varepsilon h/n \tag{18}$$

Problema care se pune este determinarea numărului de bule din strat fapt pentru care s-au făcut o serie de determinări experimentale preliminare. Se poate preciza relația evidentă dintre acest număr și înălțimea stratului bifazic pentru care s-a considerat următorul tip de ecuație:

$$n = a \cdot h^b \tag{19}$$

în care, a și b sunt constante. Deci ecuația (18) devine:

$$L_b = h^{1-b} \cdot \varepsilon / a \tag{20}$$

Înlocuind această expresie în ecuația (15) se obține:

$$\varepsilon = 0,483 \cdot a^{0,5} \cdot W_{sg} / (h^{1-b} \cdot \varepsilon)^{0,5} \tag{21}$$

sau,

$$\varepsilon^{1,5} = C \cdot h^{(b-1) \cdot 0,5} \cdot W_{sg} \tag{22}$$

În mod normal $b > 1$ deci exponentul lui h va fi un număr pozitiv. Explicitând fracția de gaz se obține relația,

$$\varepsilon = C \cdot h^m \cdot W_{sg}^{0,67} \tag{23}$$

care confirmă calitativ ecuația (5). Constantele care apar sunt date de următoarele expresii:

$$C = (0,483 \cdot a^{0,5})^{0,67}$$
$$m = (b\text{-}1) \cdot 0,33 \tag{24}$$

Partea experimentală

Pentru determinarea numărului de bule din stratul stagnant, singurul procedeu este utilizarea fotografierii rapide a stratului gaz-lichid. Deoarece nu s-a dispus de un asemenea aparat s-a încercat fixarea bulelor prin expunerea stratului la lumină stroboscopică.

Rezultatele pentru debitul $G_V = 60$ l/h sunt următoarele:

h_{strat}, cm	32,8	40	45	51	60	72,3
n, bule	3,5	4	4,5	5,5	6	8

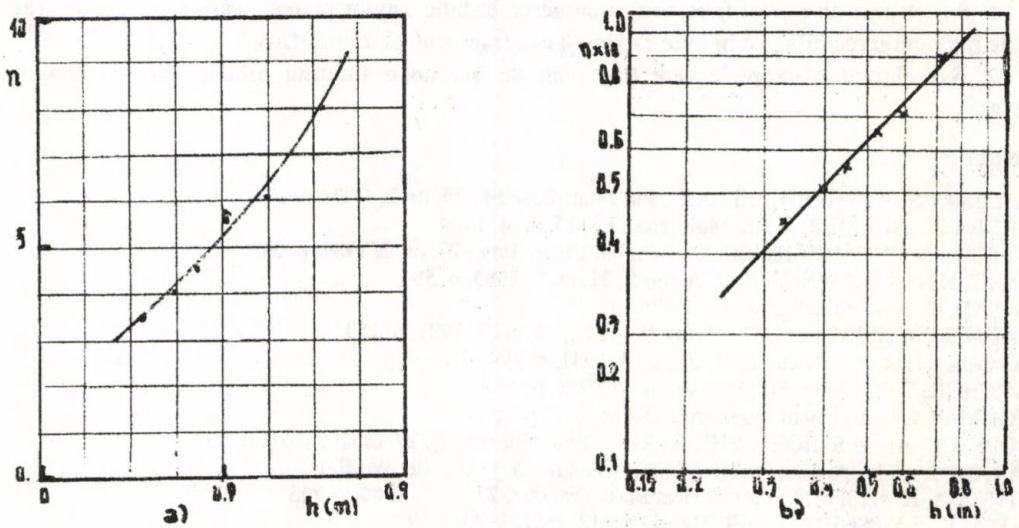


Fig. 2. Variația numărului de bule în funcție de înălțimea stratului bifazic; a)coordonate matrice; b) coordonate dublu logaritmice

Din reprezentarea grafică în coordonate dublu logaritmice ca în figura 2 rezultă ecuația:

$$n = 10{,}734 \cdot h^{1{,}048} \tag{25}$$

în care h - înălțimea stratului bifazic, m. Trebuie menționat faptul că datorită dimensiunilor diferite ale bulelor în strat, viteza lor nu este aceeași, astfel că frecvența stroboscopului nu a putut fi reglată în mod corespunzător. În plus, bulele mari sunt înconjurate de un nor de bule mai mici, iar dopurile de lichid care separă bulele Taylor conțin o cantitate de gaz sub formă de bule de diferite dimensiuni. Pentru comparație s-au considerat datele experimentale de la determinarea fracției de gaz pentru același debit luând pentru înălțimea medie a bulelor două situații, 2 și 3 cm.

În acest caz se obține următorul set de valori:

h_{strat}, cm	25,4	31,6	40,2	49,2	55,6	66	74	85	85,3
n_1, bule	1,9	2,63	3,36	4,1	4,64	6	6,47	7,56	8,3
n_2, bule	1,27	1,76	2,24	2,73	3,1	4	4,34	5,04	5,54

Ecuațiile pentru aceste două seturi sunt:

$$n_1 = 9{,}4 \cdot h^{1{,}147}$$
$$n_2 = 6{,}28 \cdot h^{1{,}146} \tag{26}$$

Aceste valori exprimă mai corect situația reală, deoarece iau în considerare tot gazul aflat în strat. Considerând prima dintre ecuație (26) constantele din ecuația (24) au valorile:

$a = 9{,}4$; $b = 1{,}147$

de unde rezultă:

$C=(0{,}483 \cdot 9{,}4^{0,5})^{0,67}=1{,}3$

$m = (1{,}147-1) \cdot 0{,}33=0{,}485$

Deci ecuația (23) capătă forma:

$$\varepsilon = 1{,}3 \cdot h^{0,0485} \cdot W_{sg}^{0,67} \tag{27}$$

Diferența față de ecuația (5) constă în valoarea foarte mică a exponentului lui h care este de 4 ori mai scăzută. Totuși se poate aprecia că ecuația (27) justifică teoretic ecuația (5).

Concluzii

1. S-a utilizat un model fizic pentru curgerea în bule Taylor pe baza căruia s-a dedus criteriul de tranziție între curgerea bifazică în bule Taylor și cea fragmentată (churn-flow).

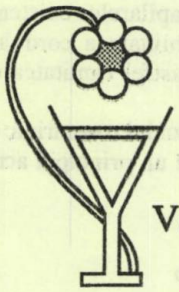
2. S-a obținut o expresie care ține cont de înălțimea stratului bifazic, element important în proiectare.

Bibliografie

1. KELLESIDES, V.C. și DUKLER, A.E., Int. Multiphase Fl., **15**, nr. 2, 1989, p. 173
2. BARNEA, D., SHEMER, L., In. Multiphase Fl., **15**, nr. 4, 1989
3. BOTTON, C. și CHARPANTIER, D., J.C., Int. Chem. Eng., **27**, nr. 2, 1987, p. 243
4. CLARK, N.N. și FLEMNER, R.L., Aiche J., **31**, nr. 3, 1985, p. 500
5. BLENKE, H. Biochemical Eng., **13**, 1979
6. BRAUNER, N. și BARNEA, O., Chem. Eng. Sci., **21**, nr. 3, 1981, p. 159
7. MARQUANT, R., Int. Chem. Eng., **21**, nr. 3, 1981, p. 399
8. MARCHUK, T.C., Chem. Eng.Sci., **41**, nr. 1, 1988, p. 11
9. HUGHMARK, G.A., Chem. Eng. Prog., **53**, nr. 4, 1962, p. 62
10. ISOPESCU, AL. și SMIGELSCHI, O., Rev. Chim. (București), **27**, nr. 10, 1976, p. 852
11. PÂRJOL, I. și FLOAREA, O., Rev. Chim. (București) (în curs de apariție)
12. MISHIMA, K. și ISHII, M., Int. J. Heat Mass Transfer, **27**, nr. 5, 1984, p. 723
13. AKITA, K. și YOSHIDA, F., IEC Des. Dev., **12**, nr. 1, 1973, p. 76

Intrat în rdacție: 4 VII 1995

ÎN ATENȚIA DUMNEAVOASTRĂ



S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.

Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, București
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conținând armurariu și cuticulă de pipotă, desăvârșit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- **gastrite, duodenite, colite, colicistite;**
- **ulcer gastroduodenal;**
- **tulburări litiazice biliare și renale;**
- **hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;**
- **alimentații necorespunzătoare;**
- **suferințe și disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipație, alergii alimentare.**

LEVĂNTICA

I. Principii active - activitate farmaceutică

Levănțica sau lavanda, având denumirea științifică "Lavandula angustifolia officinalis" sau vera, este un semiarbust peren din familia Lamiaceae sau Labiatae.

Originară din sud-vestul Europei, ea se cultivă în România de aproximativ 50 de ani în scopuri industriale, îndeosebi cosmetice, farmaceutice și alimentare.

Se recoltează inflorescențele, Flores Lavandulae, care prezintă un miros caracteristic plăcut, de altfel prezent în toată partea aeriană a plantei [1,2].

Numeroasele acțiuni terapeutice menționate pentru levănțică și anume: sedativă la nivelul sistemului nervos central, coleretică, diuretică, antiinflamatoare, antimicrobiană, antifungică, repelentă insecticidă, vermifugă, hipotensivă și antispastică, antioxidantă ca și cea de stimulare a creșterii părului, sunt rezultatul multor principii active existente.

Diferite metode de investigare a structurii principiilor active, de determinare cantitativă a acestora, au făcut obiectul a numeroase studii, procedeele cromatografice, cromatografia de gaze, cea de înaltă performanță și chiar cromatografia de strat subțire fiind printre cele mai des utilizate [3-6]. La aceste procedee se adaugă și tehnici spectrofotometrice [7] de diferite tipuri.

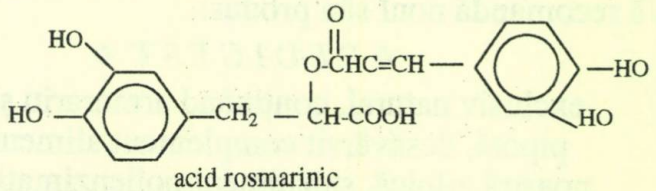
Florile de levănțică conțin un ulei volatil cu conținut variabil, dependent de specia de plantă și modul de condiționare, acesta reprezentând componentul principal al multitudinii de principii active. Cunoscut sub denumirea științifică de Aeterolum Lavandulae, el este conținut în proporție de ~0,8% în planta verde și 1,5-3% în cea uscată. Obținut prin antrenare cu vapori de apă [2] sau mai recent prin extracții cu lichide supercritice (8), uleiul volatil de lavandă conține peste 120 principii active printre care terpenele și derivații terpenici diferiți, α și β pinenul, camfenul sabinenul, mircenul, limonenul, eucaliptolul, terperiolenul ocupând un loc important.

Principalul component este un alcool terpenic linalolul, liber sau esterificat, sub formă de acetat de linalil sau alți esteri, fiind conținut în proporție de 40-60%, în uleiul volatil și imprimând mirosul caracteristic de lavandă. Buchetul este însă format și din geraniol, eucaliptol, alături de esteri alifatici, acetați caproați, butirați și tiglați.

Uleiul volatil de levănțică are o largă utilizare. S-a arătat că uleiul volatil are proprietatea de a regla starea de excitabilitate a unor receptori interni, ceea ce duce la normalizarea funcției cardiace. De aceea

este utilizat în tratamentul unor afecțiuni cardiace cu substrat nervos. Ca mecanism al acestei acțiuni se presupune că uleiul determină anestezia receptorilor de reglare a presiunii și dilatarea capilarelor existente în joncțiunea carotidă plexcarotidian, ceea ce duce la creșterea nivelului de excitabilitate a cordului. Acestea au ca efect o dilatare periferică cu diminuarea stazei sanguine, mărindu-se astfel cantitatea de sânge circulant.

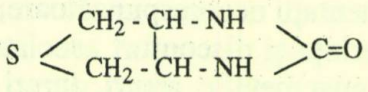
Florile de levănțică au acțiune sedativă la nivel central, antispastică, coleretică, acidul rosmarinic (o depsidă formată prin esterificarea acidului α-hidroxidehidrocafeic cu acid cafeic) fiind un principiu activ determinant al acestor acțiuni.



acid rosmarinic

Alături de acesta, numeroase flavone, de fenoli și acizi fenolici, conferă preparatelor din levănțică proprietăți antiinflamatoare, antimicrobiene, antifungice, vermifuge și diuretice [9-11].

Implicată în decarboxilarea acizilor α cetonici în sinteza acidului asparagic și în transformările unor aminoacizi, biotina este un factor alimentar indispensabil pentru om, prezent în inflorescențele de levănțică.



Biotina

Influorescențele de levănțică conțin acizi grași, oleanolic și ursolic [12], herniarină, luteolină [2], pe lângă aminoacizi [13], ceruri, biotină și vitamina C [14], derivați cumarinici și antocianici [15]. Lucrări recente semnalează un pigment albastru obținut din culturi celulare de levănțică [16]. Toate aceste principii active determină multiplele sale utilizări în farmacie, cosmetică ca și în alte industrii.

Toți aceștia conferă preparatelor din levănțică proprietăți tonifiante asupra organismului, de îmbunătățire a circulației sangvine periferice, determinând utilizarea lor în băi reconfortante și sedative.

Lucrări recente semnalează existenta unui pigment albastru obținut în culturile celulare de levănțică.

Multiplele principii active existente în levănțică determină numeroase utilizări în farmacie cosmetică și în alte industrii.

Bibliografie

1. CIULEI, I., GRIGORESCU, E., STĂNESCU, U., Plante Medicinale, Fitochimie și Fitoterapie, **2**, Ed. Medicală București, 1993
2. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților - Farmacia din cămin, Ed. F&Stil Commerce, București, 1993
3. *** Chem. Abstr., **123**, 81817c
4. *** Chem Abstr., **123**, 18014a
5. *** Chem. Abstr., **111**, 230138b
6. *** Chem. Abstr., **111**, 230158b
7. *** Chem. Abstr., **122**, 155420j
8. *** Chem. Abstr., **122**, 63960w
9. *** Chem. Abstr., **96**, 3536x
10. *** Cem. Abstr., **102**, 106670u
11. *** Cem. Abstr., **113** , 165123g
12. *** Cem. Abstr., **97**, P 115321 a
13. *** Cem. Abstr., **114**, 244265d
14. *** Cem. Abstr., **102**, 110173r
15. *** Cem. Abstr., **103**, 119958d
16. *** Cem. Abstr., **115**, P 69848t

FIAMMETTA KORMOS
ELENA HOPÎRTEAN

Electrozi redox din metale mai puțin nobile

C.Z.: 541. 135. 5

Electrodes based on noble metals, or electrodes based on metals with lower thermodynamic nobility, but adequate practical nobility, can be used as indicator electrodes in the redox titrations. The following electrodes of the second kind were studied: Ti, Cr, W, Al, Ni, Mo, stainless steel. The functional characteristics in the $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ system were studied.

The behaviour of the electrodes was studied in ten redox systems using the potentiometric titration methods: classical, nul point and biopotentiometrical. This was correlated with the practical nobility of the metals and with the reversibility of the titrated systems. The best experimental results were obtained on W, Ti, Cr electrodes. By biopotentiometry on the W electrode, titrations at a level of concentration of 10^{-4}N, became possible even in systems with low reversibility.

Cea mai importantă proprietate a unui material electrodic este stabilitatea chimică, respectiv electrochimică. Aceasta se poate exprima pe bază de nobilitate termodinamică, respectiv nobilitate practică [1]. Cea termodinamică coincide cu seria tensiunilor electrochimice și neglijează efectul echilibrelor competitive, pasivarea sau aspectele cinetice. Nobilitatea practică ține cont de acești factori. Astfel, în scara de nobilitate practică chiar primele elemente de pe scara termodinamică (Au, Ir, Pt) coboară la locurile 4 - 6. În schimb alte metale considerate din punct de vedere termodinamic, mai puțin nobile, prezintă o nobilitate practică mai înaltă. Astfel, Ti, Al și Cr în seria nobilității practice avansează mult. Unele metale, ca W își păstrează poziția, iar altele, ca Mo, Ni, coboară mult.

Electrozii redox obișnuiți sunt confecționați din materiale electrodice cu nobilitate termodinamică, respectiv practică, poziționate pe primele zece locuri pe ambele scări. Dar în multe cazuri se pot utiliza și electrozi redox pe bază de metale mai puțin nobile (Ti [2-7], W [8-10, 14], Ni [11-15], Mo [9, 14], Cr [16], Al [16-18], oțel inox [19-21]). Acești electrozi funcționează ca electrozi indicatori în titrările redox [5, 13, 17], coulometrie [2], voltametrie [6, 11, 16], la electroliză în topitură [3,4,6,8,19] sinteze electrochimice [7, 21], amperometrie [10, 18] și procese electrocatalitice [3, 12, 20].

Lucrarea prezintă electrozi redox din metale mai puțin nobile, utilizate ca electrozi indicatori în titrări redox.

Partea experimentală

Electrozii redox pe bază de metale mai puțin nobile sunt confecționați dintr-un element sensibil de tip baghetă (Ti, W), respectiv de tip fir (Al, Cr, Ni, Mo, oțel inox) introdus într-un corp de polipropilenă.

Pentru stabilirea sensibilității și a domeniului liniar de funcționare a electrozilor s-a folosit sistemul $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$. S-au preparat soluții stoc $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ de concentrație 0,1 M la forță ionică constantă (1M), asigurată prin adaos de KCl 1M. Soluția $K_3[Fe(CN)_6]$ s-a preparat prin simplă cântărire și dizolvare. La soluția de $K_4[Fe(CN)_6]$ s-a determinat factorul prin titrare cu $KMnO_4$

Dr. ing. FIAMMETTA KORMOS și dr. ing. ELENA HOPÎRTEAN, Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj - Napoca

0,1N în mediu de H_2SO_4. Din soluțiile stoc s-au preparat o serie de soluții care conțin rapoarte diferite de $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$ [22].

În scopul caracterizării stării de echilibru al electrozilor redox s-au folosit sisteme redox de referință preparate din:

1) 25 ml soluție $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,1M și 25 ml soluție $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,1M.

2) 50 ml soluție etalon de *p*H=4 și 0,5 g chinhidronă.

Măsurătorile de potențial redox (E) s-au efectuat cu electrozii cuplați la un *p*H/mV-metru de precizie ± 1 mV, folosindu-se un electrod de referință ESC. S-au studiat diferite sisteme de titrare redox, la nivel de concentrație $10^{-1} \div 10^{-4}$ N, preparate din substanțe p.a.

Pentru stabilirea volumului de echivalență (V_e) s-au utilizat trei metode potențiometrice: titrare clasică (a), titrare la punctul nul (b) și titrare bipotențiometrică (c). La titrarea la punctul nul forța ionică constantă s-a asigurat prin adaos de KCl 1M. La bipotențiometrie celula electrochimică este formată din electrozi metalici identici, dar pretratați diferit. Un electrod este imersat timp de 3 min în soluție HNO_3 10^{-2} N iar celălalt în soluție $FeSO_4$ 10^{-2}N.

Rezultate și discuții

În studiul preliminar s-au stabilit caracteristicile funcționale (sensibilitate - S, domeniul liniar de răspuns, timpul necesar stabilirii potențialului de echilibru - t) într-un sistem de referință $K_3[Fe(CN)_6]$ / $K_4[Fe(CN)_6]$. S-a optat pentru acest sistem redox deoarece se bazează pe un proces reversibil cu transfer monoelectronic. Sensibilitatea redox s-a definit ca raportul:

$$S = \Delta E / \Delta pR, \text{ unde } pR = -\lg \frac{[ox]}{[red]}.$$

În tabelul 1 s-au prezentat caracteristicile funcționale comparativ cu cele ale electrozilor redox din metale nobile propriu-zise.

S-a constatat că, dintre electrozii pe bază de metale mai puțin nobile, electrozii de Ti, Cr, W și inox prezintă domeniu de răspuns liniar identic cu cel al electrozilor de Pd și Ir.

Tabelul 1

CARACTERISTICI FUNCȚIONALE

Nr. crt.	Electrod	Dom. liniar (pR)*	Sensibilitate ($\Delta E/\Delta pR$)*	Timp de răspuns	
				*	**
				$t_{95\%}$, s	
1	Au	-2.....+2	57	60	80
2	Pt	-2.....+1	55	90	90
3	Pd	-1.....+1	56	80	90
4	Ir	-1.....+1	56	80	80
5	Ag	0.....+1	50	120	135
6	Ti	-1.....+1	52	120	145
7	Cr	-1.....+1	51	150	160
8	W	-1.....+1	51	150	180
9	Ni	0.....+1	51	180	200
10	Al	-1.....+1	50	160	180
11	Mo	0.....+1	32	300	320
12	inox	-1.....+1	51	180	200

* în sistemul $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$

** în sistemul: soluție de *p*H = 4 + chinhidronă

Toți electrozii studiați au o sensibilitate mai scăzută decât a metalelor nobile: 50-52 mV/pR. La acești electrozi și potențialul de echilibru s-a stabilizat mai încet (2-3 min), mai cu seamă în sistemul de referință cu chinhidronă (4-5 min). Starea de echilibru s-a atins cel mai rapid la electrozii Ti, Cr. W. Electrodul de Mo s-a caracterizat printr-o sensibilitate foarte redusă și printr-un timp prea lung pentru atingerea stării de echilibru, motive care au determinat renunțarea la acest tip de electrod.

Rezultatele titrărilor redox (tabelele 2 și 3) s-au corelat și cu reversibilitatea sistemelor studiate. Din acest motiv acestea sunt înșirate în ordinea descrescătoare a reversibilității, stabilită pe baza valorii constantei de echilibru (K). Saltul de potențial la punctul de echivalență la nivel de concentrație titrat 10^{-3}N și titrant 10^{-2}N s-a situat între 95÷60 mV, micșorându-se cu scăderea reversibilității sistemului. La nivel de concentrație titrat 10^{-4}N și titrant 10^{-3}N, saltul de potențial la sistemele reversibile a scăzut la aproximativ 50 mV, iar cele mai puțin reversibile la 25 mV.

Volumele de echivalență la metoda titrării potențiometrice clasice s-au calculat prin metoda Hahn-Weiler. În tabelul 2 s-au redat abaterile (mL) volumelor de echivalență față de cele teoretice stabilite prin titrarea potențiometrică clasică (a), respectiv prin titrare potențiometrică la punctul nul (b). Determinările cele mai precise (abatere ≤ 0,1 mL) s-au reușit la sistemele de titrare mai reversibile (I-V) pe electrozii de Ti, W și Cr. La sistemele cele mai puțin reversibile (IX și X) rezultatele cele mai bune s-au înresitrat 0,2 ml. La electrodul inox cu scăderea reversibilității s-au înregistrat și abateri de 0,3÷0,4 mL. În cazul electrodului de Al rezultatele sunt mai slabe decât în cazul electrodului de Cr, dar mult mai satisfăcătoare decât cele obținute cu electrodul de Ni, respectiv inox. În general, abaterile sunt mai scăzute în cazul metodei potențiometriei la punctul nul.

Comportamentul aproape identic al electrozilor de Ti și W cu cel al electrozilor redox din metale nobile propriu-zise se datorează faptului că Ti (aflat la poziția 34 în scara nobilității termodinamice) prezintă o nobilitate practică remarcabilă, ajungând pe această scară între primele zece poziții [7]. Poziția identică și destul de înaltă, în ambele scări, îi asigură electrodului de W o bună sensibilitate redox. Rezultatele satisfăcătoare pe electrodul de Cr și Al, s-au explicat, de asemenea, prin avansarea acestora pe scara nobilității practice, însă mult mai scăzută decât cea constantă la Ti. Corectitudinea slabă a titrărilor pe electrodul de Ni, respectiv inox, s-a datorat faptului că, la Ni nobilitatea practică scade, iar oțelul inox prezintă valoarea cea mai coborâtă.

Tabelul 2

COMPORTAMENTUL ELECTROZILOR ÎN TITRĂRI BIPOTENȚIOMETRICE

Nr. crt.	Sisteme de titrare	x	Electrod											
			Ti		Cr		W		Ni		Al		inox	
			a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
			mL	mL	mL	mL	mL	mL	mL	mL	mL	mL	mL	mL
I	$Fe^{2+}+Ce^{4-}$	13,3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,02
II	$C_6H_6O_2+Ce^{4+}$	13,4	0,00	0,00	0,02	0,00	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,03	0,06	0,04
III	$Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}$	22,2	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,01	0,04	0,03	0,04	0,04	0,09	0,06
IV	$S_2O_3^{2-}+I_2$	26,0	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02	0,06	0,05	0,06	0,05	0,10	0,08
V	$Sb^{3+}+BrO_3^-$	69,0	0,02	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02	0,06	0,04	0,05	0,03	0,07	0,05
VI	$N_2H_4+VO^-_3$	103,4	0,04	0,03	0,04	0,02	0,04	0,03	0,07	0,05	0,06	0,04	0,12	0,10
VII	$Sn^{2+}+BrO^-_3$	172,4	0,06	0,03	0,08	0,05	0,07	0,05	0,18	0,15	0,13	0,10	0,24	0,15
VIII	$SO_3^{2-}+MnO^-_4$	172,4	0,07	0,05	0,14	0,10	0,09	0,07	0,23	0,20	0,17	0,12	0,26	0,24
IX	$C_2H_2O_4+MnO^-_4$	310,3	0,10	0,10	0,12	0,10	0,07	0,07	0,18	0,18	0,19	0,15	0,33	0,30
X	$H_2N_4+BrO^-_3$	482,7	0,12	0,10	0,14	0,12	0,10	0,08	0,28	0,25	0,20	0,17	0,38	0,30

Notă: x reprezintă valoarea exponentului din expresia constantei de echilibru a reacției de titrare: $K = 10^x$

Tabelul 3

ABATEREA VOLUMULUI DE ECHIVALENȚĂ FAȚĂ DE CEL TEORETIC ÎN TITRĂRILE REDOX LA NIVEL DE CONCENTRAȚIE 10^{-3}N CU TITRANT 10^{-2} N EFECTUATE PRIN TITRARE CLASICĂ (*a*), RESPECTIV PRIN TITRARE LA PUNCT NUL (*b*)

Nr. crt.	Sistem de titrare redox	Concentrație N	Electrod .indicator. redox					
			Ti	Ce	W	Ni	Al	inox
I	$Fe^{2+}+Ce^{4+}$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	+++ ++ +	+++ ++ +	+++ ++ +	++ ++ +	++ + +	+ + -
II	$C_6H_6O_2+Ce^{4+}$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	+++ ++ +	+++ ++ +	+++ ++ +	++ + +	++ ++ +	++ + -
III	$Fe^{2+}+Cr_2O_7^{2-}$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	++ ++ +	++ + +	++ + +	+ + -	++ + +	+ - -
IV	$S_2O_3^{2-}+I_2$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	++ ++ +	++ + +	++ ++ +	+ + -	+ + +	++ + -
V	$Sb^{3-}+BrO_3^-$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	+++ +++ ++	++ ++ +	+++ +++ +++	+ + +	++ ++ +	++ + -
VI	$N_2H_4+VO^-_3$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	++ + +	++ + +	++ + +	+ + -	++ + -	+ - -
VII	$Sn^{2+}+BrO^-_3$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	++ + +	+ + -	+ + +	+ - -	+ + -	+ - -
VIII	$SO_3^{2-}+MnO^-_4$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	+ + -	+ + -	++ + -	+ - -	+ + -	- - -
IX	$C_2H_2O_4+MnO^-_4$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	+ + -	+ + +	++ + +	+ - -	+ + -	- - -
X	$H_2N_4+BrO^-_3$	10^{-2} 10^{-3} 10^{-4}	++ + -	+ + -	++ ++ +	+ - -	+ + -	- - -

Notă: creșterea saltului de potențial la punctul de echivalență, față de titrarea clasică; >100 mV ——> + + +
.≥ 50 mV ——> + + < 50 mV ——> + = 0 mV——> -

Pentru a extinde limitele aplicabilității acestor titrări redox pe electrozii studiați, s-a recurs la titrarea bipotențiometrică (c). Rezultatele s-au prezentat în tabelul 3. Îmbunătățirile obținute prin bipotențiometrie au fost cele mai relevante pe elctrodul de Ti și W, desigur în cazul sistemelor mai

reversibile. Pe electrozii de Cr și Al efectul a fost mai slab, dar mai puternic decât pe electrodul de Ni. Pe electrodul inox saltul de potențial la echivalență s-a îmbunătățit puțin și numai în cazul sistemelor mai reversibile.

Prin bipotențiometrie au devenit posibile și determinări la nivel de concentrație de titrat 10^{-4}N pe electrodul de W la toate sistemele, cu excepția VIII, iar pe electrodul de Ti și Cr cu excepția sistemelor VIII-X. Asupra sistemului VIII, la acest nivel de concentrație, bipotențiometria nu a avut influență pozitivă.

Concluzii

Se poate afirma că în titrimetria redox, dintre electrozii studiați pe bază de metale cu nobilitate termodinamică mai scăzută, dar cu nobilitate practică adecvată, comportamentul cel mai bun îl are electrodul pe bază de W.

Bibligrafie

1.KEKEDY, L., Senzori electrochimici metalici și ionselectivi, Ed. Academiei RSR, București, 1987, p. 24
2. JOKIC, A., RISTIC, N., SPASOJEVIC, M. și KRATAJIC, N., J. Appl. Electrochem., **21**, nr. 4, 1991, p. 321
3. BYCHIN, V.P. și ZVEZDKIN, M.A., Elektrohimiya, **29**, nr. 11, 1993, p. 1350
4. TSUMETO, A., KUDO, A. și SAKATA, T., J. Electroanal. Chem., **367**, nr. 1-2, p. 183
5. KIM, W.K., KIM, J.D., AOYAGI, H. și YOSHIDA, Z., J. Nucl. Sci. Technol., **31**, nr. 4, 1994, p. 329
6. ABALYAEVA, V.V. și KOGAN, I.L., Synthetic Metals, **63**, 1994, p. 109
7. *** Brevet Japonia Kokai Tokkyo Koho, J.P. 07 26, 390 / 95 26, 390
8. DE LONG, H.C., WILKES, J.S. și CARLIN, R.T., J. Electrochem. Soc., **141**, nr. 4, 1994, p. 1000
9. *** Eur. Pat. Appl. EP 635, 718, 1995
10. ALEXANDER, W.P., HIDAYAT, A. și HILBERT, D.B., Electroanalysis, **7**, nr. 3, 1995, p. 290
11. ZHAMIERASHVILI, M.G., Soobshch, Akad. Nauk. Gruz S.s., **140**, nr. 1, 1990, p. 73
12. BURKE, L.D. și LEE, B.H., J. Electrochem. Soc., **138**, nr. 9, 1991, p. 2496
13. SIMEK, A.M. și ROUSAR, I., J. Appl. Electrochem., **21**, nr. 7, 1991, p. 583
14. LIMA, M.E. și BOUTEILLON, J., J. APpl. Electrochem., **21**, nr. 9, 1991, p. 824
15. MATSUMOTO, F.M., Temperin, M.L. și HENRIQUE, H.E., Electrochim. Acta, **39**, nr. 3, 1994, p. 385
16. MATSUNAAG, M., KITAZAKI, T., HOSOKAWA, K., HIRANO, S. și YOSHIDA, M., Proc. Electrochem. Soc., **94**, nr. 13, 1994, p. 422
17. *** Brevet Japonia Kokai Tokkyo Koho, J.P. 06 277, 672 / 94. 277, 672
18. XIAO, H., Lihuna Jianyan, Huaxue Fence, **30**, nr. 5, 1994, p. 273
19. ZOTIN, I. V., ZARKOV, Yu. P., NEKRASOV, V.N. și IVANOVSKI, L.E., Elektrokhimiya, **29**, nr. 11, 1993, p. 1313
20. BREWSTER, M.D. și PASSMORE, R.J., Environ. Prog., **13**, nr. 2, 1994, p. 143
21. KOGAN, I.L., ABALYAEVA, V.V. și GEDROVICH, G., Synthetic Metals, **63**, 1994, p. 153
22. HOPÎRTEAN, E., KORMOS, F., Rev. Chim. (București), **34**, 1983, p. 256

Intrat în redacție: 11 XI 1996

Brevet

Amestec de siliciuri de molibden și procedeul de siteză a acestuia

Brevet RO nr. 106 867
Int. Cl^5: C01 B33/06

Amestecul de siliciuri de molibden, obținut conform invenției, este constituit din maxim 7% Mo_5Si_3 și în rest din $MoSi_2$.

Procedeul de sinteză a acestui amestec constă în încălzirea la temperaturi de 1200-1600°C, cu un palier de 1-5 h la temperatura maximă, în atmosferă de azot sau argon, a amestecului de 62,35-63,10% Mo și 37,65-36,90% Si.

Atmosfera de protecție se menține la creșterea temperaturii în timpul desfășurării reacției de sinteză și, respectiv, la răcire.

MIHAELA COSTACHE
LUMINIȚA VLĂDESCU

Determinarea conținutului unor microelemente din fibrele de lână turcească de tip merinos de-a lungul procesului tehnologic

C.Z.: 677. 06

This study represents the results of some microelements determination in Turkish merino sheep wool during the technological process. The aim of this paper is to demonstrate that it is possible to determine the type of the wool by examining the variation of the microelements content. All the determinations were performed by ICP-AES.

Utilizarea ICP-AES pentru determinarea unor microelemente în fibrele de lână, a fost prezentată de Costache și colaboratori, în lucrările [1,2].

În literatura de specialitate au fost publicate numai câteva lucrări privind determinarea microelementelor din fibrele de lână ca: TLC [3], NAA [4], ICP-MS [5] și ICP-AES [6].

În lucrarea de față, au fost studiate două tipuri de fibră de lână de-a lungul întregului proces tehnologic, din punctul de vedere al conținutului în microelemente.

Partea experimentală

Dezagregarea probelor s-a făcut folosind o instalație cu microunde de tip Milestone MLS-1200 Mega, cu un rotor MDR-1000/6/100/110 și având șase vase de dezagregare de TFM®. Presiunea maximă de lucru a fost de 110 bari.

Pentru analiza microelementelor din probe s-a utilizat un instrument Spectroflame-ICP P fabricat de Spectro-Analytical Instruments GmbH, Germania. Instrumentul poate fi folosit atât pentru măsurători secvențiale, cât și pentru măsurători simultane, având trei policromatoare.

Generatorul de RF pentru torța ICP operează la 27,12 MHz și la o putere de 1,1 kW. Argonul utilizat a fost de puritate spectrală (99,998%) având viteza de răcire de 12 L/min, viteza auxiliară de curgere de 0,81 L/min, iar viteza de curgere pentru nebulizator de 1 L/min. Cantitatea de lichid consumată a fost de 2 mL/min. Înălțimea de observație a fost de 11 mm.

Reactivi

S-au folosit acid azotic concentrat și H_2O_2 30%, de la firma Merck și apă super pură obținută cu ajutorul unui sistem de purificare MILLI-Q.

Modul de lucru

Probele de lână, purificate conform Test Method 136 a International Wool Secretary (JWS), au fost cântărite în cantitate de circa 0,5 g fiecare. Probele au fost dezagregate cu ajutorul unui procesor cu microunde folosind un amestec de 6 mL de HNO_3 și 1 mL de H_2O_2, în vase de TFM®.

După efectuarea programului de dezagregare, menționat în tabelul 1, și răcirea cu apă a vaselor TFM® timp de 15 min, conținutul acestora a fost trecut în vasele de polipropilenă în vederea analizei prin ICP-AES. În tabelul 2 se dau lungimile de undă utilizate pentru determinarea elementelor respective.

Chim. MIHAELA COSTACHE și prof. dr. chim. LUMINIȚA VLĂDESCU, Universitatea București, Facultatea de Chimie

Tabelul 1

PROGRAMUL DE DEZAGREGARE (UTILIZÂND PROCESORUL CU MICROUNDE MLS-1200 MEGA

Timp, min	Microunde-putere, W
5	250
2	0
5	250
5	400
5	650

Tabelul 2

LUNGIMILE DE UNDĂ OPTIME FOLOSITE LA DETERMINAREA MICROELEMENTELOR DIN PROBELE DE LÂNĂ, CU AJUTORUL APARATURII SEPCTROFLAME-ICP P

Microelement	Lungimea de undă, nm	Concentrația echivalentă de fond (BEC), mg/L	Limita de detecție, mg/L
Aluminiu	308,215	0,650	0,0130
Cupru	324,754	0,079	0,0015
Fier	259,940	0,059	0,0010
Magneziu	279,079	0,060	0,0011
Mangan	257,610	0,017	0,0003
Titan	334,940	0,080	0,0015
Zinc	213,856	0,079	0,0015

Tabelul 3

REZULTATELE DETERMINĂRII UNOR MICROELEMENTE DIN LÂNA DIN TURCIA DE TIP MERINOS, CU GROSIMEA FIBREI DE 23 μ

Proba nr.	Faza procesului tehnologic	Anul de colectare	Concentrație, μg/g						
			Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
S_1	Lână brută	1996	467,71	-	885,81	17,55	17,18	47,02	-
S_2	Spălare	1996	181,08	-	173,04	394,71	8,43	3,53	92,55
S_3	Albire	1996	483,42	4,04	118,25	266,49	4,30	3,16	120,52
S_4	Vopsire	1996	341,33	5,71	369,08	150,82	1,63	7,86	94,90

Rezultate și discuții

În tabelele 3 și 4 sunt prezentate rezultatele obținute prin măsurătorile ICP-AES.

Din examinarea acestor rezultate se observă o diferență privind conținutul în microelemente între cele două tipuri de fibră de lână turcească.

Tabelul 4

REZULTATELE DETERMINĂRII UNOR MICROELEMENTE DIN LÂNĂ DIN TURCIA DE TIP MERINOS, CU GROSIMEA FIBREI DE 25 μ

Proba nr.	Faza procesului tehnologic	Anul de colectare	Concentrație, μg/g						
			Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ti	Zn
S_1	Lână brută	1996	582,21	-	748,02	185,80	14,23	28,60	39,56
S_2	Spălare	1996	337,40	-	314,52	161,25	7,88	15,77	82,50
S_3	Albire	1996	135,59	3,39	119,32	200,59	6,36	0,68	83,05
S_4	Vopsire	1996	73,84	4,83	68,13	6,16	0,09	1,61	55,27

Se consideră că, prin examinarea conținutului în cele șapte microelemente, este posibil să se stabilească o diferență între diferitele probe de lână, în funcție de proveniența lor.

Concluzii

În urma cercetărilor efectuate s-a reușit să se demonstreze utilizarea ICP-AES ca metodă de lucru pentru stabilirea diferenței între probele de lână.

Metoda permite o mai bună cunoaștere a calității lânii.

Bibliografie

1. COSTACHE, M., STĂNESCU, S. și CAPOTĂ, P., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 3, 1997, p. 232
2. COSTACHE, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 5, 1997, p. 464
3. BOKIC, L., PETROVIC, M., KASTELAN-MACAN, M., MOSKALIUK, K., Chromatographia, **34**, 1992, p. 648
4. OZYOL, H., J. Radioanal. Nucl. Chem., **139**, 1990, p. 339
5. STEINER, J. și DENTON, P.L., At. Spectrosc., **12**, 1991, p. 235
6. SUN, C., GUANGPUXUE Yu Guangpu Fenxi, **8**., 1988, p. 27

Intrat în redacție: 6 II 1997

ALI EZAZI ERDI

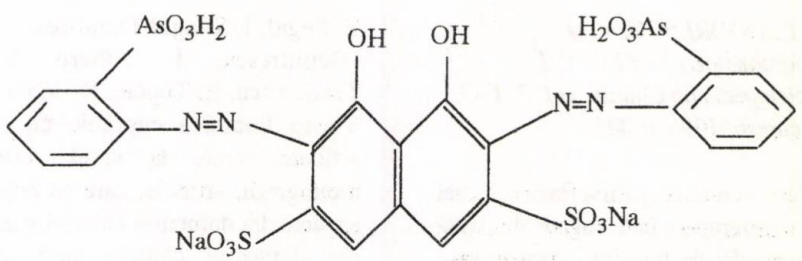
Stabilirea condițiilor optime de determinare a U(VI) cu Arsenazo III

C.Z.: 661. 718. 2

Using Arsenazo III as a reagent for U(VI) spectrometric determination, the optimum conditions were established.
The proposed spectrometric method enabled the determination of U(VI) between 0.8-8.0 μg/ml.
This method will be utilised for establishing the optimum conditions for the extraction of U(VI) in various synergetic systems.

Pentru determinarea spectrometrică a uraniului s-au propus o serie de reactivi care, în general, formează legături U-O.

Dintre aceștia, fără îndoială, cel mai fiabil este Arsenazo III:



Acest reactiv polifuncțional a fost utilizat pentru determinarea spectrometrică a unui număr mare de elemente, printre care și uraniul. Reactivul reacționează atât cu U(IV) cât și cu U(VI), dând reacții extrem de sensibile [1-3].

Modul de lucru

Stabilirea condițiilor optime de lucru a dus la următoarele concluzii: reactivul se folosește în concentrație de 0,16% în apă. Se menționează faptul că pentru a obține rezultate reproductibile este necesar să se utilizeze soluții de reactiv proaspăt preparate, iar reactivul este stabil numai la întuneric.

În toate determinările s-a folosit Arsenazo III (Fluka-Buchs). S-a utilizat o soluție tampon acid acetic - acetat de sodiu, *p*H = 3,6. Dezvoltarea culorii este instantanee, toate determinările făcându-se în intervalul de 15 min după amestecarea reactivilor.

În baloane cotate de 25 mL se pipetează cantități variabile din soluția stoc de azotat de uranil (0,2 mg U/mL) ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, Merck); se adaugă 10 mL soluție tampon acid acetic - acetat de sodiu și 2 mL soluție de Arsenazo III. Se aduce la semn cu apă distilată.

Chim. ALI EZAZI ERDI, Universitatea București, Facultatea de Chimie

Determinările spectrometrice se fac în comparație cu o probă martor, iar măsurătorile se fac la lungimea de undă de 665 nm, lungimea de undă la care complexul de U(VI) cu Arsenazo III, prezintă maximul de absorbanță.

Ecuația dreptei de calibrare este următoarea:

$$A = 5,7 \times 10^{-3} + 0,1c; \qquad r = 0,9995$$
$$< c > = \mu g.ml$$

Măsurătorile spectrometrice au fost făcute folosind un spectrometru Specord Carl Zeiss, Jena.

Concluzii

Pe baza studiului efectuat, considerăm că metoda spectrometrică de determinare a U(VI) cu Arsenazo III corespunde cerințelor verificării sistemelor de extracție sinergetică a uraniului.

Bibliografie

1. SAVVIN, S.B., Talanta, **8**, 1961, p. 673
2. SAVVIN, S.B., Talanta, **11**, 1964, p. 1
2. SAVVIN, S.B., Talanta, **11**, 1964, p. 7

Intrat în redacție: 19 VI 1997

Recenzie

BALABAN, A.T., DOBRESCU, V. și MUSCA, G. (coordonatori), POGANY, I. (consultant):Enciclopedia de Chimie, vol. 7., F-G, Ed. Zecasin, București; 1996, p. 441

Noul volum continuă apariția Enciclopediei de Chimie după o întrerupere îndelungată, motivată de avatarurile perioadei de tranziție. Primele șase volume (nerecenzate) au apărut aproape regulat. Primul volum A-B, a apărut în 1983. Volumele doi, C-CH și trei Cl-CONV în 1986, volumul patru, COO-DET, în 1987, volumul cinci, DEU-DZ, în 1987 și volumul șase, E în 1989. La elaborarea acestui volum a colaborat un colectiv numeros format din specialiști cu experiență în cercetare, proiectare și învățământ, ca: F. Barca, F. Bunuș, C. Cîrlogan, E. Chifu, C.-A. Cociașu, C. Cristea, M. Dimonie, M. Geană, G. Hagiopol, G. Savu Ionescu, M. Ionescu, P. Ionescu, F. Irimie, G. Ivănuș, G. Jinescu, C. Luca, V. Măcriș, I. Manolescu, G. Maicu, R. Munteanu, M. Olteanu, T. Oncescu, L. Oniciu, I. Panea, C. Podină, I. Pogany, Gr. Pop,- E. Segal, I. Silaghi-Dumitrescu, L. Silaghi -Dumitrescu, I. Silberg, T. Stoica, C. Teodorescu, E. Topciu, R. Vîlcu, A.M. Veis, M. Vlassa Lucrarea cuprinde un mare număr de articole scrise la nivel superior, de fapt monografii, articole, care se referă atât la unele aspecte din domeniul chimiei pure cât și aplicate. din domeniul chimiei pure, cât și aplicate. Spicuim la întâmplare subiecte ca: faclă, factor de eficacitate, fază dispersă, fenacetină, nivel Fermi, fermentație, fibre chimice, filme, flacără, fluidizare, fotochimie, fracționarea polimerilor, freoni, ftalociamine, furfurol, garnituri, grăsimi etc. Majoritatea articolelor sunt ilustrate cu scheme tehnologice ale unor instalații sau fluxuri, grafice și tabele. Ca și primele șase volume apărute anterior, noul volum se adresează prin conținut și nivel, în primul rând, specialiștilor din chimie, dar, deopotrivă, constituie și un material bibliografic auxiliar pentru studenții facultăților de profil.

C. -A. Cociașu

BIOTEHNOLOGIE

MIHAI ZAMFIR

Procese metilante .V .

CZ: 577. 1

The formation of the para-quinone-dimethylic structures as a consequence of the methylative processes but also as a result of the cyclic polyisoprenic condensation is presented .

The para-quinone-dimethylic structures are treated as the begining of a metabolic way on which the para-quinone-diisoprenic structures can also be seen. From this kind of structures, we commented the group of humulonic and lupulonic compounds, which suggested the existence of the transanular prototropic isomerisation of the fluoroglucinic structures. The taxonomic evidences for this point of view are exposed .

The most original contributions of this paper remain the presentation of the harunganine, a demonstration of the existence of two phenomena: a. the prototropic transanular migration in the lateral ring of the anthracene and b. the formation of para-quinone systems (para-quinone-diisoprenic here) in the lateral ring of the anthracene.

Rolul proceselor metilative în cadrul metabolismului ternar (C, H, O) este deosebit de important, acest fapt fiind exprimat în modul cel mai caracteristic prin marea varietate a acestor tipuri de procese. Unele dintre aceste procese au un caracter, să zicem, banal, în sensul că ele constituie procese de finisare a etapelor principale de sinteză. Așa de exemplu etapelor de sinteză acetogeninică, destul de frecvent, le urmează procese metilative prin care sunt definitivate anumite structuri, insuficient precizate prin actul primar de sinteză. Există cu toate acestea și situații în care procesele metilative sunt promovate în mod special și cu finalități structurale foarte evidente. În asemenea situații procesele metilative sunt practicate repetitiv și cu o mare precizie, astfel încât aplicarea lor se încheie cu formarea unui tip structural cu totul nou (și evident servind unei funcțiuni fiziologice foarte precise). Una dintre aceste situații, cu variantele sale (care vor fi descrise în mod sumar în cele ce urmează) este formarea sistemelor dimetil-*para*-chinonice. În această situație se poate vorbi (și este corect să se vorbească) despre un proces metilativ chinonizant, deoarece prin intermediul unui asemenea proces (metilativ) se edifică un sistem parachinonic. Ceea ce este însă caracteristic unui asemenea proces este faptul că are loc printr-un proces inițial de migrare prototropă trans anulară prin care se formează o structură *para*-chino-metilică (pe care o definim ca fiind structura cetonică formată prin adiția atomului de H al grupării -OH a fenolului la atomul de carbon numărul 4, cu încadrarea grupei CO și CH_2 astfel formată între două legături duble. Este foarte adevărat faptul că este posibilă metilarea atomului de carbon din poziția *para* în raport cu gruparea -OH fenolică fără ca aceasta să se izomerizeze, dar este absolut imposibil ca cea de a doua metilare să aibă loc la același atom de carbon fără ca procesul izomerizării să aibă loc. Oricare dintre aceste variante ar da seamă de formarea structurii para-chino-dimetilice, rămâne însă faptul că în această împrejurare procesul metilant fixează, dacă nu chiar provoacă și fixează o asemenea structură. În privința acestui tip de structură este însă necesar să se facă o anumită analiză pentru a se putea stabili cuvenitele conexiuni între originea acestor compuși, din punctul de vedere al taxonilor producători și mecanismele de formare a lor. În această privință în cadrul figurii 1 sunt prezentați unii compuși care ilustrează câteva tipuri de situații. Compușii din figura 1 sunt: (I)-xantosteinona (din uleiul eteric de Xanthostemon oppositifolius); (II)-tasmanonă (din uleiul eteric de Eucalyptus risdoni); (III)-metil-ceropten și (IV)-ceropten (ambii din frunzele ferigii Pityrogramma triangularis); (V)-floropironă și (VI)-floraspironă (ambele din rizomii ferigii Dryopteris austriaca); (VII)-3-hidroxi-echineonă (din Euglena gracilis); (VIII)-astaxantină (din Crustaceae, Haematococus pluvialis, Euglena heliorubescens, Mycobacterium lacticola, flori de Adonis aestivalis și Adonis annua). Compușii din figura 1 constituie de fapt două tipuri structurale în conformitate cu originea lor sintetică. Astfel, compușii primei grupe, adică de la (I) la (VI) constituie grupa compușilor floroglucinici, de origine acetogeninică și provin în majoritatea lor din metabolismul unor taxoni vegetali relativ inferiori - ferigile. După cum se poate constata din examinarea structurii acestor compuși, posibilitatea ca ei să fi fost formați într-o etapă de sinteză primară dintr-un proces polimerizant al unor structuri izoprenice este destul de mică. Prezența în structura primilor doi compuși ar sugera o anumită origine izoprenică, nu pare să fie un argument suficient de puternic, mai ales atunci când se încearcă reconstituirea eventualelor unități izoprenice originare. Pe de altă parte, existența pentru compușii (II), (III) și (IV) a unor foarte vizibile structuri floroglucinice sugerează cu multă insistență pentru acestea o foarte probabilă origine acetogeninică. Considerând acest fapt drept cel mai posibil mod al desfășurării sintezei compușilor nu rămâne de explicat structura finală a acestor compuși decât printr-o etapă de sinteză secundară

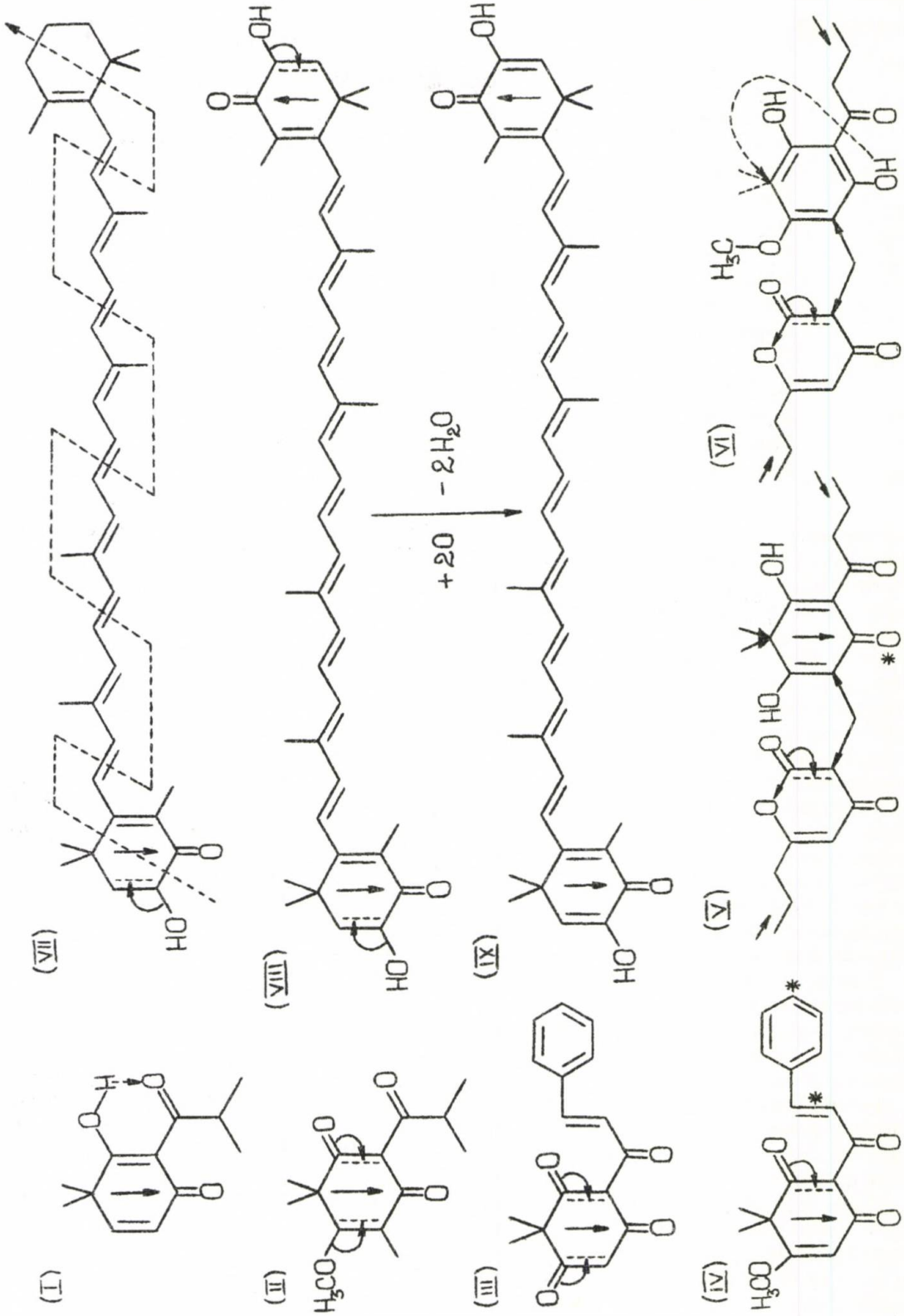


Fig. 1.

metilantă. De altfel pentru compușii (II) și (IV) se și observă procese metilative la nivelul grupelor -OH ale structurilor ciclohexanice. Este interesant de remarcat faptul că cele două procese metilative (la oxigen) au roluri diametral opuse. Astfel, în cazul compusului (II), formarea grupei metoxil previne formarea structurii *para*-chino-dimetilice, fiind, prin urmare, un proces metilant interdictiv anti-*para*-chino-dimetilic. În cazul compusului (IV), din contră, procesul metilant are un rol de fortifiant al procesului de formare *para*-chino-dimetilic, fiind prin urmare, un proces metilant promotor al stabilității structurii în cauză. În privința celor două grupe metil aflate în poziția para față de gruparea carbonil, susținem că ele sunt rezultatul unui proces metilant pe care îl socotim repetitiv. În cazul acestor compuși ne găsim în fața formării structurilor para-chino- dimetilice pe calea proceselor metilante (în ultima fază) pornindu-se de la metabolismul acetogeninic. Ar fi deosebit de interesant să se insiste puțin asupra structurii compușilor (III) și (IV) făcându-se o referire specială asupra grupei carbonilice plasate în poziția *orto* în raport cu radicalul cinamilic. Așa cum se poate constata această grupare CO este una enolizabilă (și nici un element structural interdictiv acestui proces nu se constată. Rezultatul unui asemenea proces nu este altul decât formarea unei grupe -OH de tip fenolic. O asemenea grupă -OH se află în poziția din care este posibilă adiția sa la legătura dublă a radicalului cinamil. Rezultatul unui asemenea proces (care de altfel este frecvent în natură) este formarea unui compus cu structură flavonicică, adică un fel de flavononă. Spunem un fel de flavononă deoarece structura clasică a acestora prevede existența unui nucleu γ piranic condensat cu unul benzenic, în timp ce în cazul de față nucleul benzenic ar fi înlocuit printr-unul chinonic particular (para-chinon-dimetilic). Despre o asemenea posibilitate am mai vorbit și în alt loc în care discutam despre structurile linderonelor (I) și (II) [1]. Este de remarcat că în cazul de față o izomerizare prin care structura chinonică să se benzenizeze permițând conversia celei γ piranică în γ pironică, nu este posibilă tocmai din cauza procesului metilării duble. Altfel spus, este posibilă formarea din cei doi ceropteni a unor compuși chinon-flavonici. În privința metil-ceroptenului se poate spune chiar că procesele metilative au devenit excesive, ele depășind necesitățile minime de edificare a structurilor para - chinon-dimetilice. Tot în legătură cu acesta facem observația că este o calconă (la fel ca și compusul de bază ceroptenul, de altfel) adică o structură deosebit de frecventă în reginul vegetal. Ceva mai mult calconele sunt destul de frecvente, chiar și în cazul ferigilor Pityrogramma. Într-una dintre acestea (P. chrysophhylla) există chiar un compus destul de asemănător metil-ceroptenului având în poziția marcată în figură un asterics o grupare -OCH_3 la nucleul benzenic lateral și o legătură simplă în locul celei duble (de asemenea marcată printr-un asterisc) dar lipsindu-i cele două grupe metilice ale sistemului para-chinon-dimetilic. Existența chiar în cadrul aceleiași diviziuni taxonomice a celor doi compuși (adică cel nemetilat și cel dimetilat) sugerează faptul că procesul metilării duble este propriu unei etape sintetice secundare, în care structura ceroptenilor este desăvârșită prin procese metilative care aduc structurii floroglucinice a calconei, rectificările necesare atingerii configurației finale. Existența dihidrocalconei nemetilate aduce un argument, cel puțin indirect, asupra faptului că prin metilare, produsă într-o etapă ultimă a sintezei aceasta se îndreaptă, în mod "intenționat " spre structura *para*-chino-dimetilică venind în mod vizibil dinspre sinteza acetogeninică, cel puțin a nucleului floroglucinic. Acest fapt, ca și altele de aceeași natură, care vor fi prezentate în continuare, ridică problema rolului acestui tip de structură pentru care se mobilizează un mecanism de sinteză cu o asemenea finalitate vizibilă. O altă grupă de compuși (de fapt o subgrupă) este cea a compușilor (V) și (VI) respectiv floropirona și floraspirona, ambele produse tot de o ferigă, Dryopteris austriaca, binecunoscută producătoare a multor compuși de acest fel. Totuși din multitudinea compușilor am selecționat tocmai aceste pirone pentru faptul că structurile lor sunt extrem de ilustrative în privința originei lor acetogeninice. Așa cum se poate remarca ambii compuși au comună (până la identitate) partea stângă a moleculei, adică structura piranică formată printr-un proces acetogeninic de tip SCP (al cărui sens este marcat în figură printr-o săgeată mică). După cum se poate constata structura piranică (inclusiv catena - propilică) se formează din 4 unități acetilice dintre care prima parcurge un ciclu complet al spirei Lynene în timp ce următoarele trei nu suferă nici o transformare în acest sens, catena originară având forma inițială CH_3-CH_2-CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2-COOH. Închiderea ciclului piranic se face prin eliminarea apei între gruparea)-OH carboxilică și gruparea -OH enolică din cea de a doua unitate acetilică, la care se observă formarea unei LD_D (legătură dublă directă) prin care este aruncată în ciclu prima legătură dublă a structurii γ piranice. De fapt se poate spune că gruparea -COOH finală acilează prima grupă CO a catenei (ceea ce în figură s-a materializat printr-o săgeată care este reprezentarea legăturii lactonice). În fine, printr-un recurs la exemplul iagoninei [2] este pusă în discuție și posibilitatea apariției celei de a doua legături duble a sistemului γ piranic și deci formarea consecutivă a structurii enol-carboxilice a lactonei (situația materializată în figura 1 prin linia punctată și săgeată curbă). Ar mai fi de reținut însă și faptul că gruparea -OH astfel formată va manifesta o aciditate mărită și, în consecință, o disponibilitate sporită de a participa la unele reacții cum ar fi de exemplu cele de eliminare a apei cu alte grupe -OH aflate în vecinătatea sa. De ce nu se produce acest lucru, vom vedea în cele ce urmează. Ceea ce trebuie însă observat în privința celor doi compuși rămâne faptul că în ambele structuri nucleul piranic este legat de cel benzenic printr-o punte metilenică. Aceasta este rezultatul metilării într-o primă etapă a uneia dintre cele două structuri (noi susținem că cea benzenică) urmată de procesul alchilării celeilalte structuri de către proaspăta grupare metil. În sprijinul acestui mecanism aducem observația că alchilarea se produce la un atom de carbon activat de vecinătatea unei grupe carboxil și a uneia carbonil, o situație destul de apropiată de cea a grupei CH_2 din acidul malonic (sau din

derivații săi). În ceea ce privește compusul (V) vom începe discuția tocmai prin a explica absența posibilității de închidere între cele două structuri ale unui ciclu piranic. Pentru a avea loc un asemenea proces ar fi necesară nu doar enolizarea grupei CO dar și participarea grupei -OH a nucleului benzenic. Participarea acestuia la reacția cu oxidrilul grupei enol carboxilice ridică însă o problemă structurală. Dacă în cazul iagoninei gruparea -OH enol-carboxilică se lega de o grupare cunoscută ca fiind cea mai respingătoare de electroni, în cazul de față din contră, gruparea ar fi una atrăgătoare de electroni, ceea ce, credem noi, comportă un efort sintetic pe care biosistemul nu îl plătește. Poate că nu poate sau poate că nu este necesar pentru rolul compusului. Și în cazul acestei unități benzenice, așa cum am arătat deja în [3], sinteza acetogeninică este foarte vizibilă și ca și în cazul structurii γ piranice, deși catena este mai lungă cu o unitate acetil (aici fiind 5 unități și nu 4 ca în cazul pironei) prima unitate acetil străbate tot ciclul proceselor unei spire Lynen, în timp ce următoarele numai se încatenează (ciclizant), procesul fiind și în această situație tot o SCP. Să mai adăugăm acestei comparații faptul că suntem în situația unor opțiuni extrem de clar exprimate. În cazul structurii piranice procesul ciclizant respinge structura benzenică (se puteau realiza toate enolizările în sens retrograd și ar fi urmat deshidratarea ciclizantă cu formarea unei structuri etil floroglucinice). În cazul structurii benzenice putea fi practicată la fel de bine și sinteza piranică rezultând pirona, un radical n- amilic în poziția α, ceea ce însă nu s-a întâmplat.În fine, compusul (V) are structura *para*-chinon-dimetilică pe care o considerăm rezultată din următoarele succesiuni de reacții: a) metilare în poziția dintre două grupe -OH fenolice; b) migrarea prototropă transanulară (de la grupa -OH fenolică generatoare a grupei CO însemnată în figura 1 prin asterisc); c) blocarea metilantă (la același atom de carbon) a posibilei reversii a protonului spre gruparea CO, de acum chinonică. Compusul (VI), floraspirona, având o grupare metil mai puțin decât precedentul este de fapt (așa susținem noi) precursorul aceluia. În figura 1 am arătat prin săgeata curbă amficefală drumul protonului în cursul izomerizării prototrope transanulare. De asemenea tot punctat am figurat cele două grupe metilice prin care am urmărit să sugerăm conversia metilantă (VI)—>(V). Existența metilului metoxilic (prin care se exclude închiderea unui al doilea ciclu piranic) care ar părea să constituie un element diferențiator între cei doi compuși, ar putea fi, din contră, un element care să le sublinieze legăturile geometrice în situația în care el ar constitui în vreun fel rezerva sa proprie de grupări metilice pentru realizarea metilării duble. Probabil că această grupare ar fi transferată pe calea unui proces de izomerizare de la gruparea -OCH_3 la atomul de carbon deja metilat. Oricum, asupra acestei chestiuni vom reveni. Cea de a doua grupă de compuși cu structură para-chino-dimetilică sau pseudo-para-chinon dimetilică este formată din compușii (VII), (VIII) și (IX). Caracteristica acestor compuși este structura lor izoprenică, evidențiată în desen pentru compusul (VII). Din punct de vedere al subiectului nostru ei constituie un exemplu de formare a structurilor *para*-chino-dimetilice fără intervenția proceselor metilative, compușii (VII) și (VIII) atingând această structură printr-un proces foarte simplu de sinteză secundară, care constă în eliminarea apei (așa cum se arată în figura 1) în timp ce compusul (IX) apare extrem de ușor în condiții caracteristice mediului său natural printr-un proces de oxidare urmat de unul de enolizare. Existența acestor compuși, a căror formare se realizează atât în cadrul metabolismului izoprenic, cât și în cadrul metabolismului acetogeninic se constituie într-un argument asupra marii importanțe a acestor compuși. Dacă se va avea în vedere și poziția taxonomică a biosistemelor producătoare se va ajunge inevitabil și la cea de a doua concluzie. Acești compuși au avut o mare importanță, cel puțin la începuturile procesului evolutiv de formare a fitosistemelor. De altfel în sprijinul acestei idei mai vine și existența câtorva compuși, adevărate fosile biochimice, în care separarea acestui tip de structuri de metabolismul izoprenic nu au putut merge până la capăt. Această situație se găsește sintetizată în figura 2. Compușii din figura 2 sunt, în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (X)-humulonă, (XI)-cohumulonă și (XII)-adhumulonă (toate trei produse de Humulus lupulus) și (XIII)-lupulonă, (XIV)-colupulonă și (XV)-adlupulonă (toate trei din frunzele de Aeonium lindiegi). Așa cum se poate constata este vorba de două grupe de compuși foarte înrudiți, humulonele și lupulonele, ambele având de asemenea, formule generale prezentate în figura 2, astfel încât să se poată fi urmărite cu mai multă ușurință atât elementele comune cât și diferențele dintre acestea. Așa cum se poate observa cu multă ușurință din formele ambelor serii de compuși, aceștia sunt, la origine derivați floroglucinici care își au, foarte probabil, începuturile într-un proces de sinteză acetogeninică foarte simplă (încatenarea ciclizantă a trei unități acetilice). Dacă se va considera grupa humulonelor se va observa faptul că acestea sunt, fără excepție, compuși chinolici. De fapt este corect să se afirme că acești compuși conțin trei tipuri de catene laterale, care își explică prezența prin trei mecanisme diferite de inserție la inelul, să-i spunem, benzenic. Prima categorie de catenă laterală este cea a radicalului izoprenic amplasat în partea dreaptă a nucleului benzenic. În mod teoretic, acest proces de alchilare nucleară, ar putea fi privit ca o adiție 1-4 la o moleculă de izopren și în același timp ca un proces de substituție a nucleului benzenic între doi atomi de carbon care purtau inițial grupe fenolice -OH ale structurii floroglucinice. Pentru cea de a doua catenă laterală, cea din stânga structurii benzenice și care este totodată și una oxigenată, mecanismul inserției la nucleu pare să fie nu unul alchilant ci unul acilant. Ceea ce este însă comun cu situația precedentă este scheletul, de asemenea izoprenic al agentului acilant. În fapt această zonă structurală își individualizează cei trei compuși în sensul că la compusul (X) gruparea carboxil originară este la extremitatea neramificată a sistemului dienic al izoprenului, în timp ce la compusul (XII) situația este absolut inversă, gruparea carboxil originară provenind dintr-una din cele două grupe metil ale extremității remificate a sistemului dienic

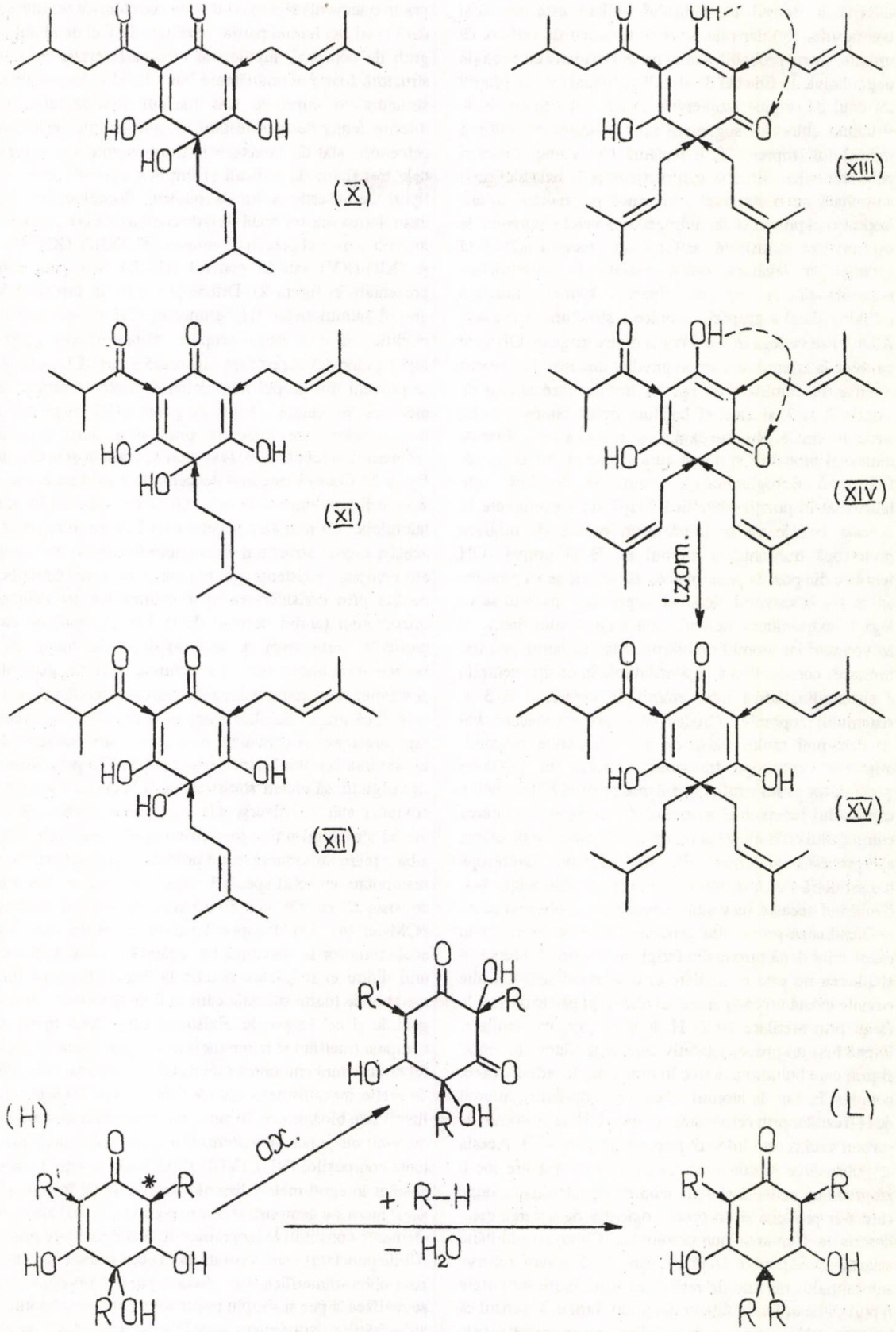


Fig. 2.

al izoprenului. Pentru compusul (XI) situația este puțin diferită în sensul că radicalul acilant este de tipul compusului (X) dar mai scurt cu un atom de carbon, ca urmare, foarte probabil, a unui proces oxidativ cu evoluție degradativă. În fine cel de al treilea radical este ca primul tot unul de origine izoprenică. În această situație, însă, structura chinolică sugerează un mecanism de adiție a radicalului izoprenic la o legătură CO a unei structuri *para*-chinonice. Situația ar fi particulară în sensul că ar fi adiționată nu o structură izoprenică propriu-zisă, cu una izopentenică provenită din hidrogenarea celei izoprenice la extremitatea ramificată, astfel încât procesul adiției să decurgă la legătura dublă plasată la extremitatea neramificată și cu participarea formei hidratate (dihidroxilice) a grupării cetonice a structurii chinonice. Alchilul se va lega în locul uneia dintre grupele -OH care va trece la atomul de carbon imediat următor. Un proces ulterior de eliminare de apă va instala între atomii de carbon 2 și 3 ai catenei legătura dublă cunoscută din structura finală. Nu este exclus (și poate că este chiar cu mult mai probabil) și un alt curs al procesului alchilant. Compusul floroglucinic în forma sa fenolică, este hidroxilat în poziția chinolică. După acest eveniment în aceeași poziție va sosi, printr-un proces de migrare prototropă transanulară atomul de H al grupei -OH fenolice din poziția para. În această situație se va produce adiția 1-4 la sistemul dienic al izoprenului: nucleul se va lega la extremitatea neramificată a sistemului dienic al izoprenului iar atomul de hidrogen la cea ramificată (cu formarea consecutivă a legăturii duble în poziția centrală a sistemului, adică între atomii de carbon 2 și 3 ai sistemului izoprenic). Credem că acesta este mecanismul cu cele mai multe șanse de a corespunde realității, migrarea prototropă transanulară, fiind un fenomen general, tot astfel cum și alchilarea poziției hidroxilate a carbonului receptor al atomului de hidrogen. Formarea compusului chinolic va comporta deci următoarele etape: a) procesul p-hidroxilării; b) migrația prototropă transanulară , c) alchilarea izoprenilantă prin adiție 1-4. Urmărind această secvență de reacții vom observa că ea se încadrează procesului general descris de exemplu în cazul celor două pirone din ferigi, cu singura diferență că alchilarea nu este o metilare ci o izopreniliare. Cu alte cuvinte există un caz general al alchilării particularizat la ferigi prin metilare iar la H. lupulus prin izoprenilare. Există însă un proces oxidativ care se produce "in vitro" și prin care humulonele trec în humulonine, adică în acei compuși în care la atomul de carbon izoprenilat, atomul de H (rezultat prin cetonizarea grupei -OH de la atomul de carbon vecin) este înlocuit printr-o grupare -OH. Acesta ar putea duce la concluzia că în humulonine are loc o izoprenilare acilantă și două izoprenilări alchilante, după care s-ar produce și un proces oxidativ de naturaa celui descris la formarea humuloninelor. Chiar și admițând această presupunere (față de care, însă, avem rezerve substanțiale) rămâne de reținut că este foarte important faptul că ne aflăm în fața unei opțiuni ferme, în sensul că biosistemul respinge cel de al doilea proces oxidativ, prin care s-ar ajunge la humulonine. Acest fapt va trebui considerat ca o manifestare de selectivitate prin care biosistemul tinde în mod expres către o anumită structură printr-o secvență riguroasă de procese chimice (indiferent dacă total sau numai parțial enzimatică). Cel de al doilea grup de compuși, lupulonele este caracterizat printr-o structură foarte asemănătoare humulonelor, în sensul că structura sa cuprinde atât nucleul floroglucinic (cu diferite feluri de manifestare a cunoscutului echilibru cetoenolic atât de caracteristic floroglucinic, cât și toate cele trei tipuri de radicali și implicit cu toate cele trei tipuri de inserție a lor la nucleul floroglucinic. Din examinarea acestor două serii de compuși se pot constitui, în acest sens, trei perechi și anume: (X)-(XIII); (XI)-XIV) și (XII)-(XV) sau în general (H)-(L) (așa cum sunt prezentate în figura 2). Diferența constă în faptul că în grupul humulonelor (H) gruparea -OH ocupă aceeași poziție cu o a doua grupare izoprenil, din grupul lupulonelor (L). Acest fapt sugerează ideea că lupulonele ar proveni din grupul humulonelor printr-un proces de alchilare în cursul căruia gruparea -OH alcoolică a humulonelor este înlocuită printr-o a doua grupare izoprenică, a lupulonelor (așa cum se arată în schema din figura 2). Ceea ce este însă deosebit de important în cazul structurii lupulonelor nu este atât faptul formării lor din humulone, cât mai ales structura lor în care se regăsește același model structural *para*-chino-dialchilic din mulți alți compuși. Existența compușilor *para*-chino-dimetilici devine prin considerarea și a compușilor *para*-chino-diizoprenici (ambii derivați de la floroglucină) un caz particular (este drept cel mai răspândit dar totuși unul particular) al unei categorii structurale mult mai generale și anume: clasa compușilor *para*-chino-dialchilici (în care cele două grupe alchilice sunt, evident, identice). Acest fapt sugerează o concluzie care ni se pare deosebit de importantă sub două aspecte (cel puțin). Un prim aspect de sorginte, să zicem statistică, ar fi acela că asemenea compuși atât de diverși dar care totuși realizează un model structural unic (*para*-chino-di-alchilic) trebuie să aibă o mare importanță, fiind probabil intermediari, cu o reactivitate cu totul specială, idee care pare cu atât mai consistentă cu cât vor fi considerați anumiți derivați pQM-ici [4]. Un alt aspect legat de aceste structuri ar fi acela referitor la vechimea lor, având în vedere faptul că unii dintre ei se găsesc practic la intersecția unor linii metabolice foarte speciale cum ar fi metabolismul acetogeninic și cel izoprenic. Existența celor două tipuri de compuși (metilici și izoprenici) dovedește faptul că acest fel de structură chinonică este pe cât de importantă pe atât de veche, mecanismele, atât ale formării sale cât și ale utilizării sale biochimice, în sine, mai prezintă importanță și dintr-un alt punct de vedere. Dacă vom considera existența compușilor (VII), (VIII) și (IX) care aparțin în mod absolut integral metabolismului izoprenic (și în figura 1 acest lucru s-a demonstrat pentru compusul (VII) ale cărui elemente constitutive izoprenice au fost delimitate printr-o linie punctată) vom constata că în acea situație structura *para*-chino-dimetilică sau pseudo-*para*-chino-dimetilică se realizează pur și simplu printr-un anumit amplasament al unităților izoprenice, astfel încât cele două grupe metilice caracteristice acestui tip de structură provin din interpretarea prin actul sintetic a structurii monomerului,

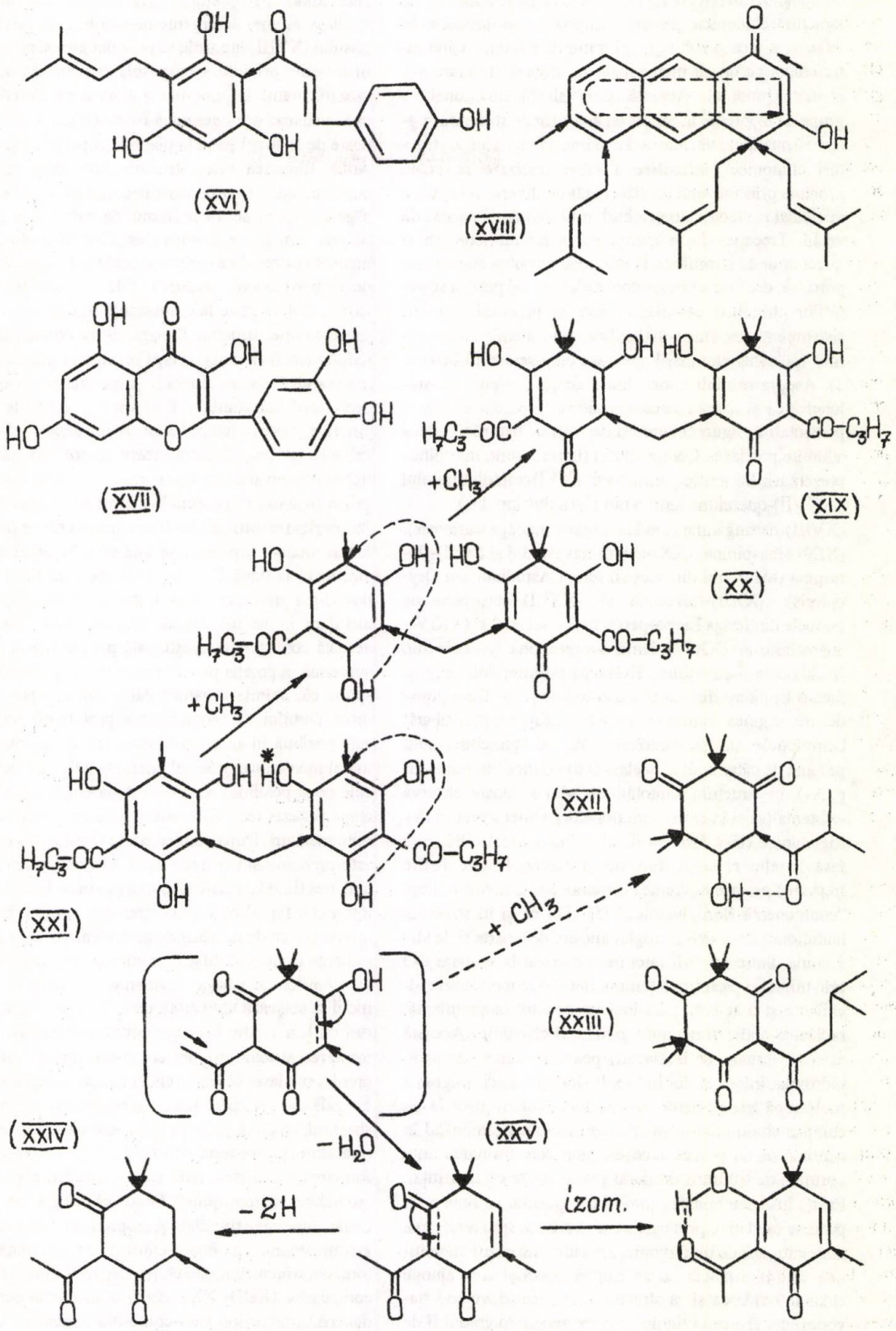

(XVI)
(XVII)
(XVIII)
(XIX)
(XX)
(XXI)
(XXII)
(XXIII)
(XXIV)
(XXV)
+CH3
+CH3
+CH3
-H2O
-2H
izom.

Fig. 3.

în sensul formării sistemului *para*-chino-dimetilic și nu dintr-un proces metilant (așa cum se întâmplă în cazul compușilor din ferigi). Iată că în realizarea aceluiași tip de structură chinonică grupările izoprenice se dovedesc în stare de a juca și rolul grupelor metilice (atunci când interferența cu un alt metabolism furnizează structura nucleului chinonic). Această ambivalență funcțională a grupului izoprenic în raport cu acest tip de structură sugerează nu numai vechimea dar și importanța acestei structuri chinonice particulare a cărei realizare se poate produce prin folosirea în feluri atât de diverse a uneia și aceleiași molecule aparținând unui metabolism atât de vechi. Trecerea de la humulone la humulinone, ca și trecerea de la humulone la lupulone ar putea sugera importanța, dacă nu a proceselor oxidative, cel puțin a structurilor chinolice ca intermediare în procesul formării sistemelor *para*-chino-dialchilice, prin alchilarea chinolilor (pe calea eliminării apei, așa cum se arată în figura 3). Asupra originii unora dintre acești compuși (humulonele) ca și asupra structurii altora (lupulonele) vor fi prezentați în figura 3 anumiți derivați de natură să aducă anumite precizări. Compușii din figura 3 sunt, în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (XVI)-xantohumulolul și (XVII)-quercitina (ambii din Humulus lupulus); (XVIII)-harunganina (din Harungana madagascariensis); (XIX)-albaspidina, (XX)-acidul flavaspidid și (XXI)-floraspina (toate trei din aceeași ferigă Aspidium sau Dryopteris); (XXII)-flavesona și (XXIII)-leptospermona (ambele din feriga Leptospesmum flavescens) și (XXIV)-angustiona și (XXIV)-dehidro-angustiona (ambele din Backhousia angustifolia). Existența primilor doi compuși face o trimitere directă la cazul lupulonelor, fiind vorba despre originea comună a lor, adică despre faptul că atât humulonele cât și xantohumulolul și quercitina sunt produși de către unul și același taxon (adică Humulus lupulus). În structura xantohumulolului se poate observa existența (ca și în cazul humulonelor) a unei structuri floroglucinice (însă fără cel de al doilea radical -OH, care însă la alte calcone, flavone și flavonoli este foarte frecvent) pe care la vremea cuvenită am și numit-o drept "componentă floroglucinică" [5]. Tot ca și în structura humulonelor nucleul floroglucinic are de o parte și de alta a unuia dintre oxidrili (aici neizomerizat la grupare CO prin migrație prototropă transanulară) o izoprenilizare alchilantă și o acilare, care însă nu este tot izoprenilantă, radicalul acilic fiind unul *p*-hidroxi-cianamic. Această calconă (sau acest izoflavan) poate fi, destul de ușor, hidroxilat între cei doi hidroxili floroglucinici, migrarea prototropă transanulară putând duce relativ ușor la un compus chinolic și izoprenilarea alchilantă rămânând în continuare, un proces accesibil prin care formarea unui compus de tip humulonic ar putea apare cu ușurință. Există însă posibilitatea intrării compusului pe linia unor procese oxidative prin care să se avanseze spre realizarea unor structuri de tip flavonic, așa cum este cazul quercitinei, care nici măcar nu se izoprenilează și care ajunge chiar la oxidarea și a structurii piranice (devenind flavonol) dar și a celei ligninice (care ajunge în gradul II de evoluție). Putem spune că prin prezentarea humulonelor, xantohumulolului și quercitinei, surprindem la unul și același taxon momentul în care de la metabolismul acetogeninic se trece spre metabolismele specifice flavonic și para-chino-di-izoprenic, adică surprindem un moment evolutiv al unei divergențe metabolice. În privința compusului (XVIII) lucrurile se prezintă încă și mai interesant în anumite privințe. Compusul, cu structură antracenică este rezultatul, în principiu, a două etape sintetice. Prima este o sinteză acetogeninică foarte comună, care se întâlnește de la fungi până la plantele superioare și are ca rezultat formarea unei structuri di-hidroxi antracenice, conform unei sinteze care decurge în felul sugerat de săgeata care pleacă de la atomul de carbon spre grupa CO. Sinteza urmărește conturul exterior al moleculei și se încheie la atomul de carbon al aceluiași ciclu care (atomul de carbon) poartă gruparea -OH. Acestei prime etape, care inițial va duce la o substanță în care se va constata prezența unei structuri floroglucinice condensată cu una naftalinică, îi va urma o etapă secundară în care, după formartea unui sistem chinonic imperfect printr-o migrație prototropă transanulară, îi va urma o etapă de alchilare. Ambele procese (etape) sunt de un interes copleșitor. În privința procesului izomerizării prototrope transanulare trebuie observat un fapt de o importanță copleșitoare: este prima oară când în natură în cadrul sistemului antracenic izomerizarea prototropă transanulară nu se produce la inelul median (așa cum se întâmplă în cazul antronă–> antrol) ci la unul din cele două inele laterale. Datorăm dovedirea producerii acestui proces neobișnuit etapei de alchilare în cadrul căreia structura este "înghețată în această configurație neașteptată prin izoprenilarea dublă survenită în poziția para în raport cu gruparea CO. Putem spune că, chimia organică datorează compusului dovedirea faptului că izomerizarea prototropă transanulară este posibilă în sistemul hidroxi-antracenic nu numai în inelul median dar și în cel lateral (să zicem oricare dintre cele două posibile). Cea de a doua etapă sintetică, adică etapa sintezei secundare este etapa alchilării și ea are anumite trăsături. După cum se poate constata cu ușurință ea este predominant izoprenilantă, din cele patru grupe alchil, trei fiind izoprenice iar una metilică. Este deosebit de interesant faptul că sinteza operează în mod foarte fin și diferențiat cu două feluri de radicali alchil care au amplasamente principial diferite: radicalii izoprenici se atașează atomilor de carbon metilenici, în timp ce radicalul metil se atașează unui atom de carbon de origine carbonilică. Apare în aceste condiții observația că pentru formarea sistemului para-chino-diizoprenic radicalii izprenici se plasează după regula structurii lupulonelor, dar în egală măsură apare și întrebarea pentru care motiv biosistemul, odată ce poate practica ambele tipuri de alchilări (așa cum o dovedește structura compusului) nu trece la formarea unui sistem *para*-chino-dimetilic și preferă unul *para*-chino-diizopropilic? Poate că nici acele două alchilări succesive (metilare și izoprenilare) nu sunt procese întâmplătoare. În fine pentru a reveni puțin asupra formării structurilor parachino-dimetilice prezentăm seria compușilor (XIX)-(XX)-(XXI) o adevărată serie a producerii structurilor para-chino-dimetilice. În compusul XXI, în a cărui structură există o grupare metil metoxilică la grupa OH fenolică marcată cu asterisc există două nu-

clee floroglucinice (unite printr-o punte metilenică, deci nu prin proces metilant) în care au avut loc metilări în singurele poziții rămase nesubstituite din structurile floroglucinice. Vor urma produceri succesive de procese de migrare prototropă transanulară și metilare în urma cărora vor apare compușii (XX) și (XIX). Compusul (XXI) este bifenilic, în timp ce compusul (XIX) este bichinonic (bis-para-chino-dimetilic). Compusul (XX) este deosebit de interesant deoarece în seria acestor biodimeri a cărei continuitate o asigură, constituie o verigă de legătură cu interesanta structură de chinhidronă intramoleculară (având două structuri, să zicem, identice, numai că în stadii de oxidare diferite adică o structură fenolică și una chinonică). Remarcăm faptul că în cazul acestor compuși caracterul de structură oxidată este dat celui de al doilea proces metilant (prin care se anulează posibilitatea reversiei migrației prototrope transanulare). Putem deci afirma că metilarea chinonizantă este un proces interdictiv. În privința compușilor (XXII) și (XXIII) credem că este evidentă sinteza lor în doi timpi ca și în cazul altora de până acum. Interesant rămâne faptul că după etapa acetogeninică a formarii structurii floroglucinice (în forma sa cetonică și deci specifică acestui tip de sinteză) urmează acilări exact ca în cazul humulonelor-lupulonelor și co-humulonelor-dolupulonelor precum și un șir de procese metilative în care, prin eroare (credem și susținem noi) se depășește numărul grupelor metil cu una, ajungându-se astfel, în final chiar la un proces interdictiv, anti-para-chino-dimetilic, deoarece oricare dintre grupele metil care ar lipsi ar deschide calea formării imediate a structurii *para*-chino-dimetilice. În fine cazul compușilor (XXIV) și (XXV) este cu mult mai simplu, în sensul că ei sunt rezultatul unui proces acetogeninic de tipul celui din Aspidium. Compusul (XXV) este un compus kripto-acetil-floroglucinic, legătura sa dublă mascând prezența celui de al treilea atom de oxigen acetil al ciclului (fig. 3). Conform succesiunii Lynen a proceselor compusul (XXV) se va transforma hidrogenant în compusul (XXIV), dar printr-un proces de enolizare el va forma un compus *para*-chino-dimetilic, stabilizat prin închiderea unei structuri chelatice pe latura sa hidroxilată și acetilată. Compusul (XXV) poate fi considerat a fi unul kripto-para-chino-dimetilic ca urmare a acestei posibilități. Formarea sa este una deosebit de simplă etapei primare de sinteză (acetogeninică)urmându-i una secundară care constă în mod exclusiv în procese metilative (care însă, spre deosebire de exemplele precedente se opresc exact în momentul potrivit pentru a nu interzice formarea unei structuri *para*-chinon-dimetilice).

M. Zamfir

Bibliografie.

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 3, 1994, p. 287
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 5, 1997, p. 474
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 2, 1997, p. 165
4. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 9, 1994, p. 829
5. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 11, 1994, p. 1024

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1997 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ȘI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN
CERCETAREA DOCUMENTARĂ
ŞTIINŢIFICĂ-TEHNOLOGICĂ-DE AFACERI
ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR

INFORMAŢIA ÎNSEAMNĂ PUTERE !

Doriţi să :

– îmbunătăţiţi rezultatele activităţii dumneavoastră ?
– fiţi la curent cu cele mai recente dezvoltări şi tendinţe ?
– fundamentaţi programul dumneavoastră de retehnologizare ?
– vă asiguraţi succesul economic şi competitivitatea ?
– luaţi decizii mai bune ?
– câştigaţi avantaj faţă de concurenţă ?
– aflaţi cele mai noi soluţii de depoluare ?

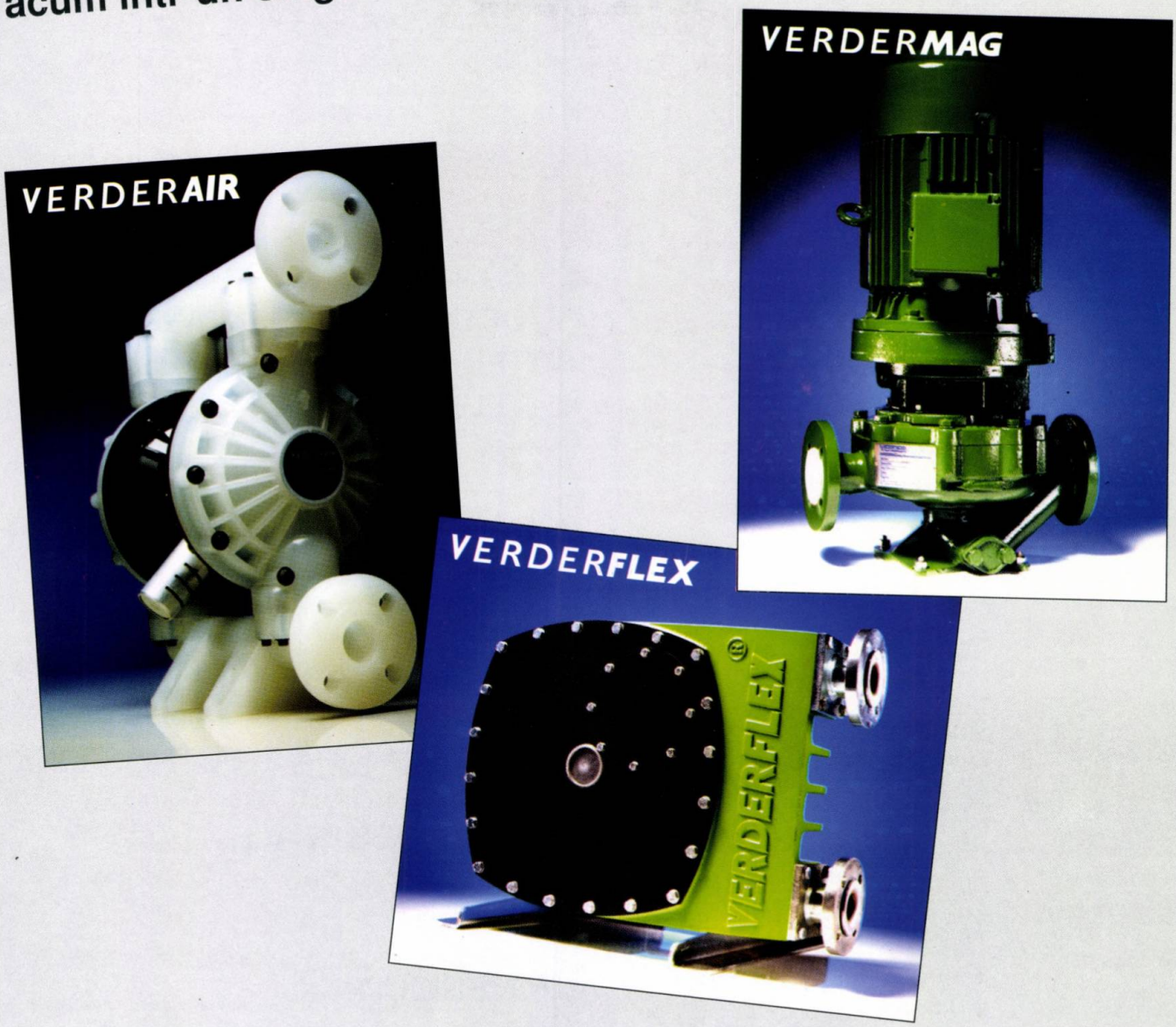
Apelaţi la serviciile

SOCIETĂŢII COMERCIALE **"CHIMINFORM DATA"** *S.A. :*

Informaţii de afaceri on-line şi în timp real
Consulting tehnic şi economic
Studii de cercetare documentară
Monografii
Cercetări bibliografice
Bibliotecă publică cu acces gratuit
Publicaţii: Revista de Chimie, Materiale Plastice, buletine, neperiodice
Traduceri şi retroversiuni
Tehnoredactare asistată de calculator şi tipărire
Publicitate prin Web Page
Publicitate în revistele de specialitate editate de CHIMINFORM DATA S.A.
Organizare de simpozioane, congrese, întâlniri cu caracter ştiinţific, tehnic, publicitar sau comercial
Import de cărţi şi reviste de specialitate

Adresa noastră este:
Calea Plevnei nr. 139, 77131 Bucureşti 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 615 63 09; 637 66 25;
637 66 95; 637 67 70; 637 67 75
fax: 40+(0)1 222 91 65

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER



VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58

POLICOLOR s.a.

UNIVERSUL CULORILOR ÎNTR-UN SINGUR NUME

Vă oferă o gamă variată de produse de înaltă calitate

RASINI SINTETICE :
- ALCHIDICE
- ALCHIDICE MODIFICATE
- POLIESTERICE NESATURATE
- POLIESTERICE SATURATE
- ACRILICE
- ACRILICE MODIFICATE
- EPOXIDICE
- EPOXIDICE MODIFICATE
- DURE (PE BAZĂ DE COLOFONIU)
- POLIAMIDICE
- POLIAMIDOAMINICE
- AMINO- SI FENOLFORMALDEHIDICE

CONSULTANTĂ TEHNICĂ GRATUITĂ
DETALII SUPLIMENTARE LA :
TEL. (01) 6306003
TEL. (01) 6305730 / 1396,1397,1193

NOU

PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU :
- INDUSTRIA LEMNULUI
- ELECTROTEHNICĂ SI APARATURĂ ELECTROCASNICĂ
- INDUSTRIA NAVALĂ
- CONSTRUCTII CIVILE SI INDUSTRIALE
- INDUSTRIA CHIMICĂ
- AMBALAJE METALICE
- REPARATII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARATII CASNICE

CERNELURI POLIGRAFICE :
- PENTRU TOATĂ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE SI UTILAJELE DE IMPRIMARE

POLICOLOR s.a.

ROMÂNIA - BUCURESTI - SECTOR 3, BDUL. THEODOR PALLADY NR. 51
TEL. (01) 6305730; FAX (01) 3212272; TELEX : 10497 ; 12559

CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN
CERCETAREA DOCUMENTARĂ
ȘTIINȚIFICĂ-TEHNOLOGICĂ-DE AFACERI
ȘI ANALIZA INFORMAȚIILOR

CERTIFICAREA CALITĂȚII CONFORM SR EN ISO 9000

Compartimentul certificarea calității și acreditarea laboratoarelor din CHIMINFORM DATA S.A vă stă la dispoziție cu prestarea asistenței tehnice pentru certificarea sistemului calității din întreprinderea dumneavoastră conform Normelor SR EN ISO 9000

Integrarea României în Uniunea Europeană impune certificarea calității produselor la nivelul normelor europene (EN) și internaționale (ISO) care vă oferă următoarele avantaje:

- *promovarea produselor pe piața externă*
- *eliminarea unor încercări și verificări costisitoare în străinătate*
- *reducerea timpului de contractare a produselor / serviciilor*
- *nivel superior de încredere din partea clienților*

Specialiștii CHIMINFORM DATA S.A. vă ajută la întocmirea MANUALULUI CALITĂȚII, PROCEDURILOR ȘI INSTRUCȚIUNILOR DE LUCRU

COMPETENȚĂ, PROMPTITUDINE, PREȚURI ACCESIBILE !

Abonați-vă la buletinul trimestrial "Probleme de calitate" editat de CHIMINFORM DATA S.A. din anul 1992.

Adresa noastră este:
Calea Plevnei nr. 139, 77131 București 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 615 63 09; 637 66 25;
637 66 95; 637 67 70; 637 67 75
fax: 40+(0)1 222 91 65

CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN CERCETAREA DOCUMENTARĂ ŞTIINŢIFICĂ-TEHNOLOGICĂ-DE AFACERI ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR

ACREDITAREA LABORATOARELOR DE ÎNCERCĂRI CONFORM SR EN 45000

Compartimentul certificarea calităţii şi acreditarea laboratoarelor din CHIMINFORM DATA S.A vă stă la dispoziţie cu prestarea asistenţei tehnice pentru acreditarea laboratoarelor de încercări din întreprinderea dumneavoastră conform Normelor SR EN 45000

Integrarea României în Uniunea Europeană impune acreditarea laboratoarelor de încercări la nivelul normelor europene (EN) şi internaţionale care vă oferă următoarele avantaje:

- *dreptul de a efectua încercări acreditate*
- *rapoarte de încercări recunoscute pe plan mondial*
- *protecţie suplimentară privind răspunderea juridică*
- *credibilitate sporită şi un plus de clienţi*
- *reduceri de taxe de asigurare şi asistenţă medicală*
- *rapiditate în obţinerea certificatelor de conformitate*

Specialiştii CHIMINFORM DATA S.A. vă ajută la întocmirea MANUALULUI CALITĂŢII, PROCEDURILOR ŞI INSTRUCŢIUNILOR DE LUCRU

COMPETENŢĂ, PROMPTITUDINE, PREŢURI ACCESIBILE !

De curând, CHIMINFORM DATA S.A. a înaintat la M.C.T. studiul "Acreditarea laboratoarelor de încercări ale produselor chimice". Puteţi achiziţiona copii plătind numai reproducerea lor.

Adresa noastră este:
Calea Plevnei nr. 139, 77131 Bucureşti 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 615 63 09; 637 66 25;
637 66 95; 637 67 70; 637 67 75
fax: 40+(0)1 222 91 65

CHIMINFORMDATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN
CERCETAREA DOCUMENTARĂ
ŞTIINŢIFICĂ-TEHNOLOGICĂ-DE AFACERI
ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR

PREZENTAREA FIRMEI DUMNEAVOASTRĂ, RECLAMA PRODUSELOR, LISTA PREŢURILOR TRANSMISE PE REŢEAUA INTERNET. OBŢINEREA DE COMENZI PENTRU ÎNTREPRINDEREA DUMNEAVOASTRĂ

Compartimentul specializat în servicii pe marea reţea internaţională de calculatoare INTERNET pentru întrepriderile din industria chimică şi petrochimică vă stă la dispoziţie.

Specialistii noştri editează în limbajul de programare JAVA, toate textele şi imaginile privind produsele, serviciile şi alte activităţi pe care Dumneavoastră doriţi să le difuzaţi pe INTERNET. Vă trimitem apoi spre corectură şi vizare prima formă editată, după care o transmitem pe reţeaua internaţională în general sau/şi pe adresele electronice care vă interesează în mod deosebit, obţinut pe INTERNET.

Pe serverul nostru vă deschidem o căsuţă poştală electronică (cont) cu adresa Dumneavoastră unică pe INTERNET, la care veţi primi răspunsuri, inclusiv comenzi pentru întreprinderea Dumneavoastră. Vă transmitem imediat orice corespondenţă soseşte pe adresa Dumneavoastră de poştă electronică.

RAPIDITATE ELECTRONICĂ, CUPRINDERE MONDIALĂ, SUCCES GARANTAT

Organizăm periodic cursuri pentru programare în limbajele JAVA şi HTML la sediul nostru, iar la cerere instruiri la sediul Dumneavostră.

Adresa noastră este:
Calea Plevnei nr. 139, 77131 Bucureşti 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 25 93; 637 65 00/106;
fax: 40+(0)1 222 91 65

CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN
CERCETAREA DOCUMENTARĂ
ŞTIINŢIFICĂ-TEHNOLOGICĂ-DE AFACERI
ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR

CONSULTANŢĂ PENTRU OBŢINEREA AUTORIZAŢIILOR DE PSI, DE MEDIU ŞI / SAU PROTECŢIA MUNCII

Compartimentul specializat de consultanţă pentru întocmirea documentaţiilor în vederea obţinerii tuturor acordurilor şi autorizaţiilor necesare funcţionării întreprinderilor din industria chimică şi petrochimică vă stă la dispoziţie.

Conform noilor reglementări în vigoare, fiecare societate comercială este obligată să se autorizeze din punctu de vedere sanitar, al prevenirii şi stingerii incendiilor (PSI), protecţiei mediului şi protecţiei muncii.

Specialiştii noştri vă pun la dispoziţie actele normative actualizate, metodologiile şi formularele necesare întocmirii dosarelor pentru solicitarea acordurilor şi autorizaţiilor. Ei vă asigură, de asemenea, asistenta tehnică pentru îndeplinirea tuturor formalităţilor legale.

Vă livrăm formulare pentru instructajele la protecţia muncii şi PSI precum şi buletinul semestrial "Protecţia muncii şi PSI".

CHIMINFORM DATA SA. a preluat întreaga activitate de perfecţionare profesională a lucrătorilor din industria chimică şi petrochimică

Organizăm periodic cursuri speciale de instruire, calificare şi perfecţionare a instructorilor de protecţia muncii şi PSI, a pompierilor civili, a salvatorilor, a specialiştilor PRAM, a controlorilor de instalaţii, cărora le eliberăm diplome, certificate, carnete sau avize, după caz.

Adresa noastră este:
Calea Plevnei nr. 139, 77131 Bucureşti 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 615 63 09; 637 66 25;
637 66 95; 637 67 70; 637 67 75
fax: 40+(0)1 222 91 65

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

AZUR Company

PRODUCES AND SELLS:

- synthetic resins
  - alkyd
  - melamine
  - indenes
  - carbamide
  - vinyl - acryl
- primers, dyes, enamels and lacquers
  - wood and metal
  - construction
  - furniture finishing: glassy, mat and silky
  - road markings
  - acryl-polyurethane types for cal metallic dyes
- Putties and thinners
- Soaps
- Glass fibre reinforced polyesters
- By cash payment discount will be granted

TIMIȘOARA

1-3, Constructorilor B-v.
1900, Timișoara, Romania
Phone: (004) 056/222139; 208250
Fax: (004) 056/222179
Telex: 71202

Economisiţi timp şi bani!

Ustensile şi aparatură de laborator dintr-un singur loc!

de exemplu

- *pipete; biurete*
- *pahare cilindrice*
- *flacoane Erlenmeyer*
- *cutii Petri; capilare*
- *pâlnii; cuve fotometrie*
- *spatulă-lingură; penseta*
- *ustensile din plastic medicale şi de unica folosinţă*
- *pipete digitale; dispensere*
- *tuburi din cauciuc, plastic*
- *stative; cleşti baloane, biurete*
- *pH-metre; conductometre*
- *balanţe; centrifugi; termostate*
- *etuve; incubatoare; sterilizatoare*
- *bai de apă; aparate de scuturare*
- *agitatoare magnetice; plăci incălzire*
- *termometre; liofilizatoare; microscoape*
- *cromatografie de lichide, de gaze şi in strat subtire*
- *polari- şi refractometre; spectrofluorimetre*
- *spectrofotometre VIS, UV-VIS, UV-VIS-NIR*
- *spectrometre de absorbţie atomică, ICP*

şi altele

Solicitaţi catalogul nostru în limba română!

ABL&E–JASCO® ROMÂNIA

Comerţ şi Servicii S.R.L.
str. Fîntînele 30 • 3400 Cluj-Napoca
Telefon/fax: 064-187426 • E-mail ablerom@re.ro

CHIMINFORM DATA S.A.

August 1997, vol. 48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (8) - 1997
ISSN 0034 - 7752

E 1446
FF
8 000000 424785

REVISTA DE CHIMIE

8 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

august 1997
vol. 48, pag. 667-748
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (7) 667-748 (1997)
ISSN 0034-7752

8

COLEGIUL DE REDACŢIE :

PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, NELIA MIHĂILĂ, MIHAI PARASCHIV, MARIUS PECULEA, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

ELENA RUSU , MĂRIOARA ONCIU şi EUGENIA COMANIŢĂ	671-675	Acidul cinamic şi derivaţii săi. Aplicaţii
T. LASZLO	676-683	Program de calcul pentru ecuaţii QSAR
L. RUSNAC, SABINA MAHAGNEY şi J. TEMMER	684-690	Gemini - o nouă generaţie de surfactanţi
ANA-MARIA POPESCU şi V. CONSTANTIN	691-692	Studiul realizării unui contact metalic pe un electrod ceramic pe bază de SnO_2
EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE şi MARIA ALEXANDROAEI	693-695	Zeoliţi de tip NaA cu conţinut redus de fier pentru condiţionarea detergenţilor
CRISTINA NAŞCU, ILAENA POP şi VIOLETA IONESCU	696-701	Filme de PbS depuse chimic pe suport de sticlă. Proprietăţi optice
T. ROŞU, GRETA PĂTRINOIU şi O. OPREA	702-706	Combinaţii complexe ale Ni (II) cu amide
R. DIMA, RALUCA IOSOPESCU, LUMINIŢA GÎJIU şi IOANA URSEANU	707-712	Dimensionarea utilajelor de separare cu membrane. Permeaţie de gaze la presiune constantă
D. JIANU, I. SIMINICEANU şi M. VÂLCEANU	713-720	Analiza exergetică a unei platforme industriale
MARIA APOSTOLESCU, S. IVĂŞCAN, ELENA SIMION, N. APOSTOLESCU şi E. IOJOIU	721-725	Unele aspecte privind coroziunea sistemului: apă de răcire / alamă / aluminiu / hidrogen
A. F. DĂNEŢ, MIHAELA BADEA şi S. JIPA	726-731	Determinarea etanolului folosind analiza prin injectare în flux cu detecţie chemiluminescenţă
C. SÂRBU şi H. POP	732-737	Regresie fuzzy I. Cazul heteroscedastic
M. ZAMFIR	738-745	BIOTEHNOLOGIE Procese metilante. VI.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS 1883

CONTENTS

ELENA RUSU, MĂRIOARA ONCIU, EUGENIA COMANIȚĂ
The Cinnamic Acid and Its Derivatives. Applications 671

T. LASZLO
QSAR Calculation Programme 676

L. RUSNAC, SABINA MAHAGNEY, J. TEMMER
Gemini - A New generation of Surfactants 684

ANA-MARIA POPESCU, V. CONSTANTIN
A Study Regarding the Metallic Contact on a SnO_2 Based Ceramic Electrode Implementation 691

EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI
NaA - Type Zeolites with Iron Content Used in Detergents Conditioning 693

CRISTINA NAȘCU, ILAENA POP, VIOLETA IONESCU
PbS Films Chemically Deposited on a Glass Support Optical Properties 696

T. ROȘU, GRETA PĂTRINOIU, O. OPREA
Complex Combinations of Ni (II) with Amides 702

R. DIMA, RALUCA IOSOPESCU, LUMINIȚA GÎJIU, IOANA URSEANU
Sizing the Membrane Separation Equipment. Constant Pressure Gas Permeation 707

D. JIANU, I. SIMINICEANU, M. VÂLCEANU
An Exergetic Analysis of an Industrial Platform 713

MARIA APOSTOLESCU, S. IVĂȘCAN, ELENA, SIMION, N. APOSTOLESCU, E. IOJOIU
Some Aspects Regarding Corrosion of the Cooling Water / Brass / Alluminium / Hydrogen System 721

A. F. DĂNEȚ, MIHAELA BADEA și S. JIPA
Ethanol Determination by the Flow Injection Analysis, with Chemiluminescence Detection 726

C. SÂRBU, H. POP
Fuzzy Regression. I. The Heteroscedastic Case 732

M. ZAMFIR
Biotechnology 738

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

ELENA RUSU, MĂRIOARA ONCIU, EUGENIA COMANIȚĂ
Acide cinnamique et ses dérivés. Applications 671

T. LASZLO
Programme de calcul pour les équations QSAR 676

L. RUSNAC, SABINA MAHAGNEY, J. TEMMER
Gemini - une nouvelle génération de surfactants 684

ANA-MARIA POPESCU, V. CONSTANTIN
L'étude de la réalisation du contacte métalique sur un éléctrode ceramique à base de SnO_2 691

EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI
Zéolites de type NaA à contenu réduit de fer pour le conditionnement des détergents 693

CRISTINA NAȘCU, ILAENA POP, VIOLETA IONESCU
Films de PbS déposés chimique sur support de verre. Propriétés optiques 696

T. ROȘU, GRETA PĂTRINOIU, O. OPREA
Combinaisons complexes du Ni (II) à amides 702

R. DIMA, RALUCA IOSOPESCU, LUMINIȚA GÎJIU, IOANA URSEANU
Dimensionnement des outillages de séparation à membranes. Perméation de gaz sous pression constante 707

D. JIANU, I. SIMINICEANU, M. VÂLCEANU
Analyse exérgétique d'une plate-forme industrielle 713

MARIA APOSTOLESCU, S. IVĂȘCAN, ELENA, SIMION, N. APOSTOLESCU, E. IOJOIU
Quelques aspécts concernant la corrosion du système eau l'eau de réfrigeration/alame/aluminiu/hydrogéne 721

A. F. DĂNEȚ, MIHAELA BADEA, S. JIPA
Détermination d'éthanol en utilisant l'analyse par injection en flux à détection par chimiluminescence 726

C. SÂRBU, M. POP
La regréssion fuzzy.
I Cas hétéroscédastique 732

M. ZAMFIR
Biotechnologie 738

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

ELENA RUSU, MĂRIOARA ONCIU,EUGENIA COMANIȚĂ
Zyansäure und seine Derivate. Anwendungen 671

T. LASZLO
Berechnungsprogramm für die QSAR - Geleichungen 676

L. RUSNAC, SABINA MAHAGNEY, J. TEMMER
Gemini - Eine neue Generation von Surfactants 684

ANA-MARIA POPESCU, V. CONSTANTIN
Studium zur Realisierung eines Metallkontakts an einer Keramikelektrode auf Basis von SnO_2 691

EVELINE POPOVICI, AURELIA VASILE, MARIA ALEXANDROAEI
Zeolithe der Type NaA mit geringem Eisengehalt für die Konditionierung der Reinigungsmittel 693

CRISTINA NAȘCU, ILAENA POP, VIOLETA IONESCU
Auf Glasträger chemisch abgesetzte PbS-Filme. Optische Eigenschaften 696

T. ROȘU, GRETA PĂTRINOIU, O. OPREA
Komplexe Verbindungen von Ni(II) mit Amiden 702

R. DIMA, RALUCA IOSOPESCU, LUMINIȚA GÎJIU, IOANA URSEANU
Gaspermeation bei konstantem Druck 707

D. JIANU, I. SIMINICEANU, M. VÂLCEANU
Exergie-Analyse eines industriellen Standorts 713

MARIA APOSTOLESCU, S. IVĂȘCAN, ELENA, SIMION, N. APOSTOLESCU, E. IOJOIU
Einige Aspekte zur Korrosion des Systems: Kühlwasser / Messing / Aluminium / Wasserstoff 721

A. F. DĂNEȚ, MIHAELA BADEA și S. IIPA
Bestimmung des Äthanols unter Verwendung der Analyse im Durchlauf-Injectionsverfahren bei chemielumineszenter Detektion 726

C. SÂRBU, H. POP
Fuzzy - Regression
I. Der heteroszedastische Fall 732

M. ZAMFIR
Biotechnology 738

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

ЕЛЕНА РУСУ, МАРИОАРА ОНЧУ,ЭУДЖЕНИЯ КОМАНИЦА
Коричная кислота и её производные. Накладки. 671

Т. ЛАЗЛО
Программа расчёта для управления QSAR 676

Л. РУСНАК, САБИНА МАХАГНЕЙ, Ж. ТЕММЕР
Gemini - новая генерация сурфактантов 684

АНА МАРИЯ ПОПЕСКУ, ВИРДЖИЛ КОНСТАНТИН
Изучение освоения металлического контакта на керамическом ɜлектроде на основе SnO_2 691

ЭВЕЛИНЕ ПОПОВИЧЬ, АУРЕЛИЯ ВАСИЛЕ, МАРИЯ АЛЕКСАДРОАЕЙ
Цеолиты типа NaA с низким содержанием железа для кондиционирования детергентов 693

КРИСТИНА НАШКУ, ИЛЕАНА ПОП, ВИОЛЕТА ИОНЕСКУ
Фильмы PbS химико-наплавленные на стеклянном супорте. Оптические характеристики 696

Т, РОШУ, ГРЕТА ПАТРИНОЮ, О, ОПРЕА
Комплексные соединения Ni (II) с амидами 702

Р, ДИМА, РАЛУКА ИСОПЕСКУ, ЛУМИНИЦА ГЫЖИЮ, ЙОАНА УРСЕАНУ
Определение размеров оборудований разделения с мембранами.
Проницаемость газов при постоянном давлении 707

Д, ЖИАНУ. И, СИМИНИЧЯНУ, М ВЫЛЧЯНУ
Энергетический анализ промышленной платформы 713

МАРИЯ АПОСТОЛЕСКУ, С. ИВАШКАН, ЭЛЕНА СИМИОН, Н АПОСТОЛЕСКУ, Е, ИОЖОЮ
Коррозия система: охлаждённая вода алюминий / латунь / водород 721

А. Ф, ДАНЕЦ, МИХАЕЛА БАДЕА, С. ЖИПА
Определение ɜтанола используя анализ поточным впрыскиваним с отысканием путём жемилю миинесценции 726

К. СЫРБУ, Х. ПОП
Регрессия Fuzzy Гетерощедатический случай 732

М. ЗАМФИР
БИОТЕХНОЛОГИЯ 738

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România уу

ELENA RUSU
MĂRIOARA ONCIU
EUGENIA COMANIȚĂ

Acidul cinamic și derivații săi

Aplicații

C.Z.: 547.586.72

The paper is a review of the data concerning the compounds with photosensitive cinnamonyl groups. The main applications of cinnamic acid and its derivatives are discussed.

Ultimele decenii au marcat o dezvoltare rapidă a industriilor producătoare de bunuri necesare satisfacerii cerințelor dictate de standardul de viață ridicat al omului modern. Se remarcă microelectronica și tehnologiile asociate pe care le-a generat, pentru care nu există virtual nici un domeniu în care astăzi sau în viitorul apropiat să nu-și găsească aplicare, precum și industria substanțelor odorante și aromatizante. Ambele direcții oferă un câmp larg de investigare oamenilor de știință.

Acidul cinamic și derivații săi, în special esterii, constituie componente de bază ale unor arome naturale sau de sinteză, dar și ale unor compoziții sensibile la iradiere cu lumină ultravioletă.

În antichitate țara cu cea mai bogată tradiție în domeniul parfumeriei și cosmeticii a fost Egiptul. Tot egiptenii au fost cei care își expuneau la soare mumiile învelite în fâșii de pânză muiate în bitum. De fapt acel bitum conținea compuși cu grupe cinamoil. Redescoperit de Niepce, procedeul a fost aplicat la obținerea primelor plăci fotografice.

Metoda clasică de sinteză a acidului cinamic a fost elaborată de Perkin în 1877. Sensibilitatea la lumină a derivaților de acid cinamic, remarcată de Bertram și Kursten, a constituit principiul de bază în realizarea primului fotorezist modern (firma Kodak) [1, 2].

Derivați ai acidului cinamic utilizați în industria de odorante și aromatizante

Acidul cinamic liber sau asociat cu derivații săi se găsește în uleiurile esențiale (scorțișoară), rășini (benzoe, boliviană, de Sumatra) și balsamuri (storax, de Peru, Tolu, Honduras), în frunzele de coca și aloe [3, 4].

Formarea acidului cinamic are loc în natură prin biosinteză, pornind de la ciclul shikimic, unul dintre cei trei precursori fundamentali în formarea metaboliților secundari [5].

În general compușii, ce conțin grupa cinamoil, au un gust dulce-picant și aromă floral-balsamică. Se remarcă aldehida cinamică, care constituie principiul activ al scorțișoarei și esterii metilic, etilic, benzilic. Ca urmare a acestor calități derivații de acid cinamic se utilizează pentru realizarea de compoziții florale și arome de fructe, pentru parfumarea săpunurilor și a detergenților, la aromatizarea articolelor din polietilenă și policlorură de vinil.

Conform clasificării propuse de Poucher cinamatul de metil se încadrează în grupa note de vârf, având coeficientul de vaporizare 12, iar cinamatul de etil face parte din grupa note de mijloc, cu un coeficient de vaporizare egal cu 24. Cinamatul de benzil se remarcă datorită proprietăților sale fixatoare pentru parfumuri grele, fiind utilizat, de asemenea, în compoziția fixativelor pentru păr [2, 6-10].

Esterii metilic și etilic ai acidului cinamic se obțin prin esterificarea directă azeotropică a acidului cinamic cu alcoolii corespunzători (metilic, respectiv etilic) luați în exces, în prezența catalizatorilor acizi (acid sulfuric, acid *p*-toluen sulfonic) [3, 11, 12].

Ing. ELENA RUSU și ing. MĂRIOARA ONCIU, Institutul de Chimie Macromoleculară "P. Poni" Iași;
ing. EUGENIA COMANIȚĂ, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași

Tabelul 1

PRINCIPALII DERIVAȚI AI ACIDULUI CINAMIC UTILIZAȚI ÎN INDUSTRIA DE ODORANTE ȘI AROMATIZANTE [2,3]

Compus	Gust	Miros	Utilizare
1. Alcool cinamilic C_6H_5-CH=CH-CH_2OH	anar	floral	compoziții florale, efect de armonizare în arome de fructe
2. Aldehidă cinamică C_6H_5-CH=CH-CHO	dulce-arzător	înțepător picant	aromă de scorțișoară, odorarea detergenților și săpunurilor
3. Acetat de cinamil C_6H_5-CH=CH-CH_2OCOCH_3		floral	arome de fructe și condimente, compoziții florale, proprietăți fixatoare
4. Cinamat de metil C_6H_5-CH=CH-$COOCH_3$	zmeură	fructat balsamic	arome de fructe, compoziții cu note florale și orientale, parfumarea săpunurilor
5. Cinamat de etil C_6H_5-CH=CH-$COOC_2H_5$	caisă, piersică	fructat - picant	aromatizant, compoziții cu note florale și orientale, proprietăți fixatoare
6. Cinamat de benzil C_6H_5-CH=CH-$COOC_6H_5$		dulceag-balsamic	fixator pentru parfumuri grele orientale, fixativ pentru păr
7. Cinamonitril C_6H_5-CH=CH-CN		floral puternic uleios	aromatizant, compoziții florale, parfumare săpunuri, detergenți

Tabelul 2

CARACTERISTICILE UNOR DERIVAȚI AI ACIDULUI CINAMIC [3, 14]

Compus	p.t. °C	p.f. °C	d_4^{20}	n_D^{20}
1. Cinamat de metil	36-38	260-262	1,07	1,5766
2. Cinamat de etil	6,5-7,5	271	1,04	1,5598
3. Cinamat de benzil	37-39	200/5 mm	1,10	-
4. Aldehidă cinamică	-	248	1,04	1,6221

Cinamatul de benzil se obține din cinamat de potasiu și clorură de benzil în prezența catalizatorilor de transfer de fază (săruri cuaternare de amoniu), [3, 11].

Aldehida cinamică se obține prin condensarea în mediu bazic a benzaldehidei cu acetaldehida [3, 13].

Derivați ai acidului cinamic utilizați în obținerea compozițiilor fotosensibile

Sub acțiunea radiațiilor UV compușii, ce conțin grupe cinamoil, fotoizomerizează , fotodimerizează sau formează produși foto-Fries, în funcție de condițiile în care are loc iradierea și de concentrația grupelor cinamoil. Adesea cromoforul cinamoil este încorporat în sisteme polimerice ca unitate potențial reticulabilă. Fotodimerizarea, care are loc printr-un proces de cicloadiție |2+2| este responsabilă de reticularea compozițiilor fotosensibile și produce micșorarea solubilității acestora. Acest mod de acțiune constituie principiul de bază al fotorezițtilor negativi, realizați din compoziții fotosensibile ce conțin polimeri și/sau compuși mic moleculari cu grupe cinamoil [15, 16].

Polivinilcinamatul, primul fotopolimer sintetic, se remarcă prin stabilitate în timp, rezoluție bună, fotosensibilitate și rezistență la solvenți. Sinteza polivinilcinamatului se poate realiza prin metoda Scotten-Bauman sau prin metoda Einhorn, de esterificare aplicată alcoolului polivinilic [11]. Gradul optim de esterificare este de 50%. Restul grupelor hidroxil pot fi blocate cu unități acetil, benzoil, azidobenzoil în scopul îmbunătățirii proprietăților polimerilor, necesare în procesare. Acetilarea, se realizează de exemplu, prin esterificarea polivinilcinamatului cu anhidridă acetică, în mediu de piridină [17-22].

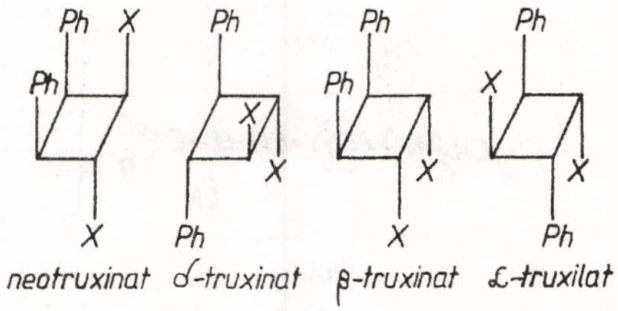


Fig. 1.

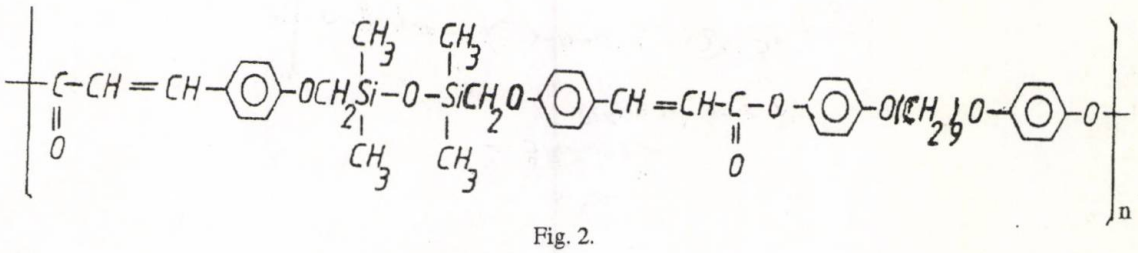


Fig. 2.

Reacții polimer-analoage de esterificare se pot realiza și pe alte suporturi macromoleculare: celuloză, copolimeri acrilici, poliamide modificate, polistiren modificat, cărora grupa cinamoil le conferă fotosensibilitate [1, 23-25].

Tipul de legătură care se crează între lanțul polimeric și grupa cinamoil (ester, acetal, amidă, uretan), lungimea catenei ce conține unitatea fotosensibilă, diversificarea suporturilor macromoleculare determină noi proprietăți compozițiilor fotosensibile și, implicit, noi domenii de utilizare.

De asemenea, se mai pot obține polimeri fotosensibili, cu grupe cinamoil prin reacții de polimerizare a monomerilor vinilici corespunzători sau prin policondensarea derivaților de acid cinamic bifuncționali (acid *p*-hidroxicinamic, acid *p*-carboxicinamic) [26, 27].

O îmbunătățire remarcabilă a vitezei de reticulare se realizează prin încorporarea unităților cinamoil în structuri de cristal lichid, care asigură o combinare excelentă a ordinii și mobilității. Cristalele lichide fotosensibile prezintă interes din punct de vedere al utilizării lor la realizarea dispozitivelor pentru stocarea de informații [27-29].

Introducerea grupei cinamoil în compușii eter coroană determină selectivitatea acestora față de cationii metalelor alcaline. Fotodimerizarea are loc în acest caz chiar în soluții diluate [30, 31].

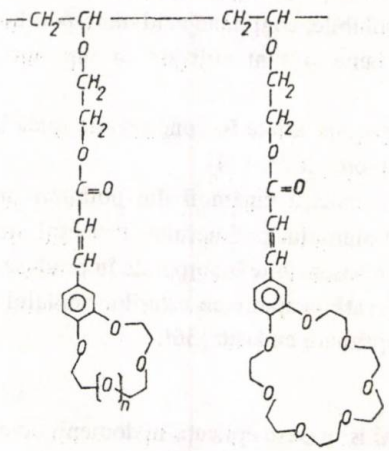


Fig. 3.

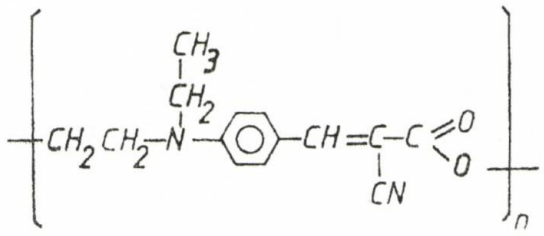


Fig. 4.

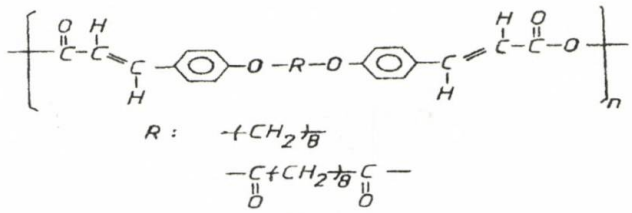


Fig. 5.

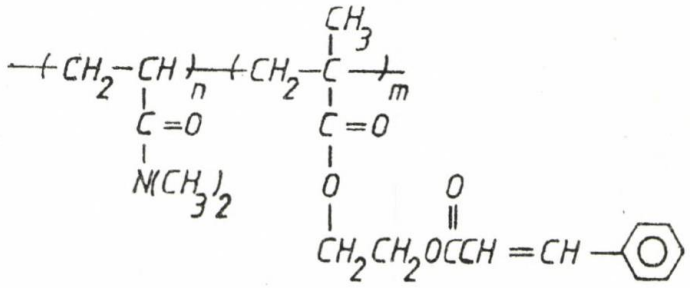


Fig. 6.

Stabilitatea termală și temporală a polimerilor cu proprietăți optic neliniare poate fi îmbunătățită prin introducerea grupelor cinamoil în lanțul polimeric principal sau în catenele laterale [32].

Polianhidridele fotoreactive solubile, conținând acid trans-*p*-hidroxicinamic în catena principală, se remarcă prin proprietăți mecanice bune și sunt utilizate ca suporturi biodegradabile pentru substanțe bioactive [33].

Fotodimerizarea grupelor cinamoil, aflate în concentrație mică în copolimeri acrilici, favorizează obținerea hidrogelurilor cu aplicații biomedicale [34].

Fotoizomerizarea E $\rightleftharpoons$ Z a unității cinamoil din polimeri induce schimbarea fotostimulată a indicelui de refracție, precum și a volumului polimerului. Procesul are aplicații comerciale, constituind modul de acțiune a unor compoziții fotosensibile încorporate în produse cosmetice pentru plajă [35].

Rearanjarea foto-Fries, observată la iradierea esterilor acidului cinamic, cu proprietăți de cristal lichid, stă la baza unei tehnici de imprimare cu laser [36].

Concluzii

Acidul cinamic și derivații săi își găsesc aplicații în domenii diverse.

Majoritatea derivaților de acid cinamic au gust și miros deosebit, caracteristici remarcate încă înainte de realizarea sintezei acestora motiv pentru care sunt nelipsiți în realizarea diverselor compoziții odorante și de aromatizare în industria alimentară, cosmetică, parfumeriei, detergenților și săpunurilor.

De asemenea, unii derivați au proprietăți antiseptice, iar alții se utilizează în medicină ca hidrogeluri sau suporturi biodegradabile ce conțin substanțe bioactive.

Sensibilitatea la lumină a grupei cinamoil constituie principiul de acțiune a compozițiilor fotosensibile, în special a celor de tip fotorezist, care sunt atât de necesare în realizarea dispozitivelor din ce în ce mai mici ale componentelor electronice.

Unii compuși cu proprietăți speciale (cristale lichide, eteri coroană, optic neliniari) pot deveni fotosensibili prin introducerea în structura lor a grupei cinamoil.

Bibliografie

1. DELZENNE, C.A. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Suppl., 1, John Wiley & Sons Inc., New York, 1976, p. 480
2. CEAUȘESCU, E.V., RĂDOI, Gh. și CĂDARIU, T., Odorante și aromatizante. Chimie, tehnologie, aplicații. Ed. Tehnică, București, 1988
3. *** Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Verlag von Julius Springer, Berlin, **9, I**, 1926, p. 581
4. ASAKAWA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **43**, 1970, p. 2223
5. DEMOLE, E., L'actualite chimique, **3**, 1992, p. 227
6. YAMAMOTO, Y., SHINOBU, A. și TAKAGI, U., (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 62, 81, 350 l87 81, 350l (cl. C07 C69 / 612), 14 apr. CA **107**, 1987, 178618y
7. TAKAKI, U., YAMAMOTO, Y., MATSUHISA, T., SUDO, I., AOKI, S. și MITSUI, T., (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) Eur. Pat. Appl. EP 242 072 (cl. C07C69/618), 21 oct. 1987, CA **108**, 1988, 114672z
8. AYUKAWA, T., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63 69, 851 l88 69, 851l, (cl. C08L23/02), 29 mart. 1988, APpl. 86/ 215, 164, 12 sept. 1986, CA 109, 1988, 75633
9. AYUKAWA, T., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63 69, 867 l88 69, 867l, (cl. C08L101/00), 29 mart. 1988, Appl. 86/ 215, 163, 12 sept. 1986, CA **109**, 1988, 23867w
10. AYUKAWA, T., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63 69, 866 l88 69, 866l, (cl. C08L101/00), 29 mart. 1988, Appl. 86/ 215, 162, 12 sept. 1986, CA **109**, 1988, 23868x
11. *** Organicum, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1982
12. MOLLICA, J.A. Jr. și CONNORS, K.A., J. Am. Chem. Soc., **89**, 1967, p. 308
13. VOGEL, A.I., A text Book of Practical Organic Chemistry, Logmans Green and. Co., Londra, 1957
14. *** Enciclopedia de Chimie, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, **3**, 1986, p. 91
15. EGERTON, P.L., PITTS, E. și REISER, A., Macromolecules, **14**, 1981, p. 95
16. DELZENNE, G.A., Makromol. Chem. Suppl., **2**, 1979, p. 169
17. BĂRBOIU, V., GRIGORIU, G.E., RUSU, E., MARCU, T. și BURUIANĂ, E.C., Bull. Inst. Politehnic Iași, XXXI, 1985, p. 29
18. CAȘCAVAL, C.N., BURUIANĂ, E.C., ROȘU, D., ROȘU, E., GRIGORIU, G.E., British Polym., **17**, nr. 4, 1985, p. 343
19. BĂRBOIU, V., GRIGORIU, G.E., RUSU, E. (CHELARU), BURUIANĂ, E.C., Mat. Plast. **20**, nr. 3, 1988, p. 190
20. BĂRBOIU, V., BURUIANĂ, E.C., GRIGORIU, G.E., RUSU, E., Mem. Sect. Științifice, ser. IV, XIII, nr. 1, 1990, Ed. Academiei Române, București, 1991, p. 47
21. RUSU, E. și BĂRBOIU, V., (rezultate nepublicate)
22. YABE, A. și TSUDA, M., J. Polym. Sci. A., Polym. Lett., **9**, 1971, p. 81
23. PACZOWSKI, J., TOCZEK, M., SCIGALSKI, F., CWIKLINSKA, D. și SIEROCKA, M., J. Polym. Sci. A., Polym. Chem., **27**, 1989, p. 2647
24. NISHIKUBO, T., IIZAWA, T. și TSUCHIYA, K., Makromol. Chem. Rapid Commun., **3**, 1982, p. 377
25. TOCZEK, M., PONKA, Z. și SIEROKA, M., Polimery, **37**, nr. 2-3, 1992, p. 117
26. SUMIDA, Y. și VOGL. O., Polym. J., **13**, nr. 6, 1981, p. 521
27. PÖRSCHKE, R. și HÖCKER, H., Makromol. Chem. Phys., **195**, 1994, p. 3643
28. NOONAN, J.M. și CACCAMO, A.F., Polym. Prep., **30**, nr. 2, 1989, p. 501
29. CREED, D., GRIFFIN, C., HOYLE, C.E. și VENKATAEAM, K., J. Am. Chem. Soc., **112**, 1990, p. 4049
30. SHIRAI, M., KUWAHARA, M. și TANAKA, M., Eur. Polym. J., **24**, nr. 5, 1988, p. 403
31. AKABORI, S., KUMAGAI, T., HABATA, Y. și SATO, S., J. Chem. Soc., Perkin Trans I, **8**, 1989, p. 1497
32. HALL, H.K., Jr. J. Macromol. Sci., Chem., **A 25**, nr. 5-7, 1988, p. 729
33. PINTHER, P., HARTMANN, M. și WERMANN, K., Makromol. Chem., **193**, 1992, p. 2669
34. NAKAYAMA, Y. și MATSUDA, T., J. Polym. Sci., A, Polym. Chem., **30**, 1992, p. 2451
35. WHITCOMBE, M. J., GILBERT, A., HIRAI, A. și MITCHELL, C.R., J. Polym. Sci. A, Polym. Chem., **29**, 1991, p. 251
36. WHITCOMBE, M.J., GILBERT, A. și MITCHELL, G.R., J. Polym., Sci. A., Polym. Chem., **30**., 1992, p. 1681

Intrat în redacție: 18 V 1995

TARKO LASZLO

Program de calcul pentru ecuații QSAR

C.Z.: 577.1

The algorithm of a computer program for QSAR calculatios and the attempt to obtain QSAR for some analgesic amines are presented. Using identical test data sets, a comparison of the predictive capabilities of CODESSA (Comprehensive Descriptors for Structural and Statistical Analysis) method is made.

În procesul de proiectare a structurii optime a compușilor cu activitate fiziologică (drugdesign) o etapă importantă este găsirea legăturii (calitative sau cantitative) între structura chimică și activitate. Pentru aceasta trebuie sintetizat un număr (cât mai mare) de compuși chimici și determinată apoi, pentru fiecare, prin aceeași metodă și cu aceeași precizie, activitatea biochimică de tipul studiat (activitate antibacteriană, anticanceroasă, hipotensivă etc.). Utilizarea unor metode moderne de găsire a legăturii cantitative structură - activitate permite reducerea de zeci de ori a numărului de compuși sintetizați. Exprimarea dependenței structură-activitate permite în continuare imaginarea și apoi sinteza unor molecule cu activitate mai pronunțată, cu efecte secundare mai mici etc.

Ecuațiile cantitative, numite de regulă ecuații QSAR (quantitative structure activity relationships), sunt de forma:

$$A = A(v_1, v_2 \ldots\ldots v_k) \qquad (1)$$

unde:

A este activitatea biochimică, iar v_i (i=1,2 ...k) sunt variabile determinante pentru activitate și cu valori determinate de structura chimică. Ecuația (1) se obține prin prelucrarea statistică a datelor din tabela QSAR. Aceasta este un tabel ce conține, pentru fiecare dintre cele n molecule analizate, valorile variabilelor și ale activității. Tabela QSAR are deci n linii și k+1 coloane.

Obținerea ecuației (1) presupune rezolvarea unor probleme dificile: calcularea valorii variabilelor, selectarea variabilelor în vederea construirii seturilor de variabile semnificative (care se corelează bine cu activitatea) și ortogonale (care se corelează slab între ele), eliminarea eventuală a unora dintre punctele experimentale (molecule), alegerea metodei statistice utilizate, stabilirea criteriului de alegere a celei mai bune ecuații QSAR. Modul optim de rezolvare a acestor probleme este subiect de discuție în literatura de specialitate [4].

În ultimii 35 de ani metodele de calcul pentru ecuații QSAR s-au dezvoltat foarte mult. Remarcabile prin rezultate sunt metoda CoMFA [1] și CODESSA [2,3], cu algoritmi ce stau la baza unor sofisticate programe de calculator. Aceste programe au posibilitatea de a analiza (și) tabele QSAR în care numărul de coloane k+1 este mai mare decât numărul de linii n.

În continuare se prezintă un nou algoritm de calcul pentru ecuații QSAR, algoritm ce stă la baza unui program de calculator. Versiuni mai puțin elaborate ale acestui algoritm (program) au fost utilizate anterior [5-8]. Versiunea 4.0, descrisă aici, este denumită mai jos QSAR4. Pentru comparație s-a analizat aceeași bază de date cu programul CODESSA v.2.1.

Dr. chim. TARKO LASZLO, Academia Română, Centrul de Chimie Organică, București

Prezentarea algoritmului

Pentru calcularea ecuațiilor QSAR programul QSAR4 parcurge următoarele etape:

a) Calcularea funcțiilor neliniare

Plecând de la un număr de V variabile inițiale ale căror valori sunt indicate de utilizatorul programului (V<11) se calculează câteva funcții neliniare ale acestora:

- funcția putere $a^* v^b$ (2)
- funcția exponențială e^{a*v+b} (3)
- funcția polinom de grad doi $a^* v+b*v^2$ (4)
- logaritmul natural $ln(v)$ (5)
- funcția dublu inversă $1/(a+b/v)$ (6)
- exponențiala inversului $e^{a/v+b}$ (7)
- toate produsele de două variabile $v_i{}^a*vj^b$ (8)

Programul QSAR4 lucrează cu valorile naturale ale variabilelor inițiale. Totuși, dacă acestea sunt negative sau (prea) mari, trebuie normalizate de către utilizatorul programului, pentru a evita dificultățile în calcularea funcțiilor (3) sau (5)... În formulele (2)-(8) a și b sunt numere reale cu valori astfel calculate încât se asigură o corelare maximă a valorilor fiecărei funcții cu valorile activității. Corelarea valorilor a două variabile oarecare este măsurată cu coeficientul de corelare liniară r^2.

Cele V variabile inițiale formează, împreună cu funcțiile neliniare calculate, un set de V(V+13) / 2 noi variabile, care vor fi analizate și utilizate în etapele următoare.

b) Eliminarea variabilelor nesemnificative

Sunt considerate nesemnificative și eliminate variabilele ale căror valori se corelează slab cu valorile activității. Sunt eliminate în consecință variabilele pentru care se calculează:

$$r^2 < w1 \tag{9}$$

Valoarea lui $w1$ este funcție de numărul n de linii (molecule analizate) din tabela QSAR [18]. Programul descris aici folosește o valoare mică pentru $w1$, astfel încât sunt eliminate numai variabilele care se corelează extrem de slab cu activitatea.

c) Construirea seturilor de variabile și selecția lor

În ecuația (1) numărul de variabile k trebuie să fie, din considerente statistice, suficient de mic. Aici se admite $k \sim n / 3$, dar $k < 11$. Cu cele câteva zeci de variabile rămase după etapa b) se pot construi foarte multe seturi de k variabile semnificative. Corelarea r^2 a oricărei variabile cu celelalte variabile din set trebuie să fie suficient de mică pentru a nu denatura sensul fizic al ecuației (1) (variabilele trebuie să fie ortogonale), deci:

$$r^2 < w2 \tag{10}$$

Valoarea lui $w2$, ca și valoarea lui $w1$, depinde de numărul n de puncte experimentale. Se lucrează cu valori ale lui $w2$ mai mici de 0,7, de multe ori sub 0,4 [3,4].

Se construiesc toate seturile de *două* variabile care respectă condițiile (9) și (10).

Se calculează cu fiecare set o ecuație QSAR, prin metoda celor mai mici pătrate. Se calculează cu această ecuație QSAR valorile activității pentru cele n molecule. Se calculează corelarea r^2 între valorile calculate și cele observate ale activității. Valoarea astfel calculată a corelării r^2 este o măsură a calității setului de variabile respectiv, a capacității sale de a produce ecuații QSAR de calitate. Se ordonează seturile de două variabile după valoarea lui r^2 și se reține primele 600 dintre ele. Aceste 600 de seturi de două variabile sunt folosite în continuare la obținerea de seturi de *trei* variabile, cu respectarea condiției (10) ș.a.m.d. Unele seturi nu pot fi mărite prin adăugarea unei noi variabile deoarece nu există variabile ortogonale cu toate variabilele deja existente în set.... În final se obține un grup de 600 de seturi cu maximum k variabile fiecare, seturi ordonate după r^2.

d) Selecția seturilor după valoarea coeficientului de corelare cross-validat r^2cv

Dacă pentru cel mai "bun" set s-a calculat $r^2 < 0,98$ acesta este folosit la (re)calcularea celui mai bun QSAR, trecându-se la etapa următoare.

Dacă există mai multe seturi $r^2 > 0,98$ se calculează pentru fiecare dintre acestea coeficientul de corelare cross-validat r^2cv, în modul arătat în continuare.

Se elimină două molecule din setul inițial (două linii din tabela QSAR). Folosind variabilele din

setul discutat şi cele n-2 molecule rămase se calculează o ecuaţie QSAR. Cu aceasta se calculează valorile activităţii pentru cele două molecule eliminate. Se repetă procedura cu acelaşi set de variabile, dar eliminând alte două molecule din setul iniţial. Eliminând toate perechile de molecule ce se pot elimina, procedura va fi repetată de $n(n\text{-}2) / 2$ ori, obţinându-se de fiecare dată alte ecuaţii QSAR şi alte perechi de valori calculate ale activităţii. Se obţine astfel un şir de $n(n\text{-}2)$ valori calculate ale activităţii, care, asociat cu şirul valorilor observate, permite calcularea lui r^2. Acesta este r^2cv.

Cel mai "bun" set va fi declarat, evident, cel caracterizat de valoarea cea mai mare a r^2cv.

De multe ori acesta nu este primul în şirul seturilor ordonate după r^2.

e) Afişarea rezultatelor

Cel mai bun set găsit în etapa d) este (re)utilizat la calcularea unei ecuaţii QSAR, folosind toate cele n puncte experimentale (molecule). Aceasta este considerată ecuaţia cu cea mai mare capacitate predictivă - pentru alte molecule din aceeaşi clasă chimică, diferite de cele n molecule din setul dat - care poate fi obţinută plecând de la variabilele şi moleculele indicate de utilizatorul programului.

Ecuaţia finală are forma:

$$A = C_o + \Sigma C_i * F_i \tag{11}$$

unde:

C_i sunt coeficienţii (numere reale) ecuaţiei QSAR;

F_i - funcţii neliniare calculate în etapa a).

Programul afişează mai întâi forma funcţiilor F_i. Apoi se calculează şi se afişează valorile coeficienţilor C_i precum şi valorile dispersiilor acestor coeficienţi. Se calculează şi se afişează apoi valorile unor criterii de calitate ale ecuaţiei finale:

- r^2 calculat cu forma uzuală Pearson

$$r^2 = cov^2(X,Y) / [\sigma^2(X) * \sigma^2(Y)] \tag{12}$$

unde:

$$cov^2(X,Y) = [\Sigma(X^m - X_i) * (Y^m - Y_i]^2,$$

iar

$$\sigma^2(X) * \sigma^2(Y) = \Sigma(X^m - X_i)^2 * \Sigma(Y^m - Y_i)^2$$

X,Y fiind două variabile oarecare, iar X^m, Y^m mediile acestora

- RMS (root mean square) calculat cu formula

$$RMS^2 = [\Sigma(A_{calculat} - A_{observat})^2] / n \tag{13}$$

- QC calculat ca minimum (qx, qy) (14)

unde:

$$qx^2 = [\Sigma(1\text{-}A_{calculat} / A_{observat})^2] / (n\text{-}1)$$
$$qy^2 = [\Sigma(1\text{-}A_{observat} / A_{calculat})^2] / (n\text{-}1)$$

- F calculat cu formula Fisher

$$F = p1 * p2 \tag{15}$$

unde:

$p1 = \sigma^2_1 / \sigma^2_2$ $\quad p2 = (n\text{-}k) / (k\text{-}1)$

$\sigma^2_1 = \Sigma(A_{calculat} - A^m_{observat})^2$ unde $A^m_{observat}$ este media lui $A_{observat}$

$\sigma_2^2 = \Sigma(A_{calculat} - A_{observat})^2$

- raportul $F / F_{tabelat}$ calculat pe baza valorilor tabelate ale lui F, care depind de valorile lui n, k şi ale gradului de încredere α, valori citate în lucrări de specialitate [9].

- r^2cv calculat în etapa d)

În final se afişează valorile calculate ale activităţii pentru cele n molecule, pentru a putea fi comparate cu valorile observate.

Față de versiunile anterioare algoritmul QSAR4 utilizează alte funcții neliniare, compune și utilizează ulterior *toate* seturile de două variabile ortogonale (nu numai câteva zeci sau sute), selectează ecuațiile după valoarea lui r^2cv (nu după valoarea lui r^2).

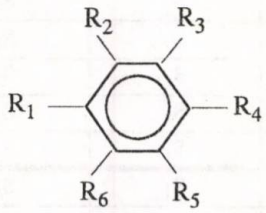
Rezultate

Pentru a testa algoritmul prezentat s-a analizat o serie de amine analgezice, analogi (din punctul de vedere al activității fiziologice) ai tremorinei I.

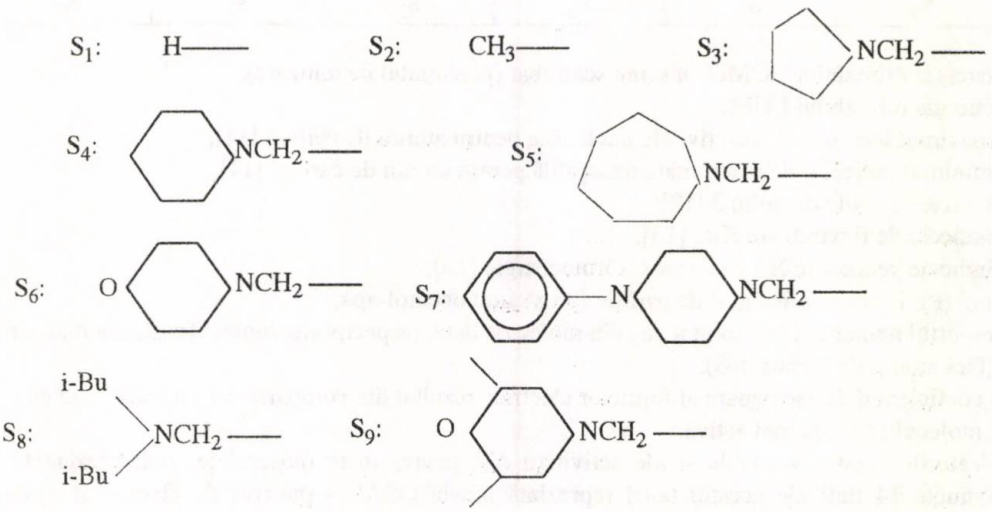
I

Tremorina

Aminele analizate au structura generală:



În pozițiile 1-6 sunt plasați unii dintre substituenții S_1-S_9:



Structura aminelor supuse analizei este prezentată schematic în tabelul 1.

Sinteza acestor compuși și modul de determinare a activității fiziologice sunt descrise în [10]. Administrația sub formă de clorhidrați, la iepuri narcotizați în prealabil, în doze de 2 mg/kg corp, provoacă o cădere de tensiune (efect hipotensiv). Acest efect, măsurat în mm/col Hg, este notat în continuare ΔT.

Au fost utilizate la calcularea unor ecuații QSAR *numai* aminele 1-14 din tabelul 1. Cu ecuațiile obținute s-au calculat valorile ΔT pentru toate aminele 1-18. Concordanța între valorile calculate și cele observate ale ΔT, pentru aminele *15-18*, a fost considerată o măsură a capacității predictive a ecuațiilor obținute, o măsură a calității algoritmului utilizat.

Deoarece programul QSAR4 calculează funcții neliniare plecând de la un grup de cel mult zece variabile inițiale a trebuit rezolvată problema foarte dificilă a găsirii setului de zece variabile care exprimă cel mai bine legătura structură-activitate pentru moleculele din tabelul 1. După numeroase încercări s-a utilizat setul de zece variabile, care a dat rezultate bune atât cu programul QSAR4, cât și cu programul CODESSA.

Tabelul 1

STRUCTURA AMINELOR ANALIZATE

Nr. crt.	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6
1	S_3	S_1	S_1	S_3	S_1	S_1
2	S_3	S_1	S_2	S_3	S_1	S_2
3	S_3	S_1	S_3	S_2	S_1	S_2
4	S_3	S_2	S_2	S_3	S_2	S_2
5	S_4	S_1	S_2	S_4	S_1	S_2
6	S_5	S_1	S_1	S_5	S_1	S_1
7	S_6	S_1	S_1	S_6	S_1	S_1
8	S_6	S_1	S_6	S_2	S_1	S_2
9	S_6	S_2	S_2	S_6	S_2	S_2
10	S_7	S_1	S_1	S_7	S_1	S_1
11	S_7	S_1	S_7	S_2	S_1	S_2
12	S_7	S_2	S_2	S_7	S_2	S_2
13	S_8	S_1	S_8	S_2	S_1	S_2
14	S_9	S_1	S_1	S_9	S_1	S_1
15	S_4	S_1	S_1	S_4	S_1	S_1
16	S_6	S_1	S_2	S_6	S_1	S_2
17	S_7	S_1	S_2	S_7	S_1	S_2
18	S_9	S_1	S_9	S_2	S_1	S_2

v_1 - energia orbitalului HOMO cu semn schimbat (potențialul de ionizare);

v_2 - energia orbitalului LUMO;

v_3 - maximul indicelui de reactivitate nucleofilă pentru atomii de carbon [11];

v_4 - minimul indicelui de reactivitate nucleofilă pentru atomii de carbon [11];

v_5 - indicele Randic de ordin 3 [12];

v_6 - indicele de flexibilitate Kier [13];

v_7 - indicele geometric XY Shadow / XY Rectangle [14];

v_8 - log (P); P este coeficientul de partiție în sistemul octanol-apă;

v_9 - raportul numărului de atomi n_1/n_2 din molecula dată, respectiv din molecula 12, cea mai activă (fără atomii de carbon sp3);

v_{10} - coeficientul de asemănare al formelor electrice rezultat din compararea moleculei date cu molecula 12, cea mai activă.

Valorile acestor variabile și ale activității ΔT, pentru toate moleculele, sunt prezentate în tabelul 2. Primele 14 linii ale acestui tabel reprezintă tabela QSAR - punctul de plecare al analizei statistice.

Pentru calcularea valorilor acestor variabile moleculele au fost în prealabil caracterizate cu programul de mecanică cuantică MOPAC v.6.0 [15]. Fișierele create de programul MOPAC au permis citirea directă a valorilor variabilelor v_1 și v_2, calcularea cu programul CODESSA a valorilor variabilelor v_3 - v_7 și calcularea cu programul FORME [16] a valorilor variabilelor v_9 și v_{10}. Valoarea variabilei v_8 a fost calculată cu "creionul în mână" în sistemul Rekker [17].

Programul QSAR4 calculează ecuația:

$$\Delta T = -0{,}1280 + 1.0421*F1 - 0{,}9007*F2 + 0{,}6154*F3 - 1{,}3320*F4 + 0{,}3249*F5 \quad (16)$$

unde:

$F1 = v_5*(0{,}3369*v_5 - 1{,}0637)$

$F2 = v_8*(-0{,}7435*v_8 + 8{,}035)$

$F3 = v_7*(-290{,}0241*v_7 + 222{,}3086)$

$F4 = v_8^{0{,}9707}*v_9^{7{,}018}$

$F_5 = v_2*(-559{,}7064*v_2 + 239{,}5078)$

cu $r^2cv = 0{,}9913$

Tabelul 2

VALORILE VARIABILELOR UTILIZATE ÎN ANALIZA STATISTICĂ

Nr. crt.	v_1	v_2	v_3	v_4 10^6	v_5	v_6	v_7	v_8	v_9	v_{10}	ΔT_{abs}
1	8,887	0,306	0,0035	5,898	6,249	3,964	0,755	2,678	0,500	0,315	0
2	8,806	0,366	0,0083	6,975	7,180	4,422	0,639	3,716	0,563	0,300	10
3	8,783	0,355	0,0047	3,851	7,180	4,422	0,667	3,716	0,563	0,289	10
4	8,732	0,429	0,0098	8,464	8,521	4,890	0,667	4,754	0,625	0,282	8
5	8,923	0,191	0,0041	1,849	7,680	5,538	0,629	4,754	0,625	0,271	18
6	8988	0,307	0,0025	2,083	7,249	6,235	0,743	4,754	0,625	0,280	0
7	9,220	0,001	0,0034	31,064	6,749	5,031	0,706	0,644	0,531	0,303	10
8	9,099	0,167	0,0135	9,712	7,680	5,472	0,695	1,682	0,594	0,267	18
9	8,964	0,214	0,0248	5,385	9,021	5,927	0,655	2,720	0,656	0,306	24
10	8,452	0,150	0,0164	6,596	11,716	6,946	0,656	3,344	0,875	0,258	38
11	8,460	0,197	0,0162	0,105	12,647	7,408	0,669	4,382	0,938	0,199	40
12	8,435	0,246	0,0144	0,069	13,987	7,875	0,652	5,420	1,000	1,000	48
13	8,856	0,415	0,0035	0,262	7,450	10,770	0,617	8,596	0,859	0,212	12
14	9,186	0,031	0,0035	7,630	7,852	5,927	0,680	2,720	0,594	0,257	12
15	8,971	0,159	0,0035	1,894	6,749	5,098	0,726	3,716	0,563	0,310	0
16	9,150	0,038	0,0049	11,425	7,680	5,472	0,630	1,682	0,531	0,283	10
17	8,443	0,178	0,0163	5,765	12,647	7,408	0,638	4,382	0,938	0,262	36
18	9,068	0,218	0,0143	5,294	8,783	6,390	0,667	3,758	0,656	0,245	14

Setul de variabile F1...F5 a fost selectat dintr-un grup de 115 funcții, în condițiile în care, în formulele (9) și (10), w1=0,04, iar w2=0,706.

Cu programul CODESSA cel mai bun rezultat s-a obținut folosind metoda BMLR (Best Multi-Linear Regression). Precizăm că acest program nu folosește funcții neliniare decât dacă forma acestora este indicată de utilizatorul programului, iar valoarea lui r^2cv, deși este calculată la cerere, nu este un criteriu de selecție a ecuațiilor QSAR. În timpul cross-validării CODESSA elimină, de fiecare dată, un singur punct experimental....

Cu acest program s-a obținut ecuația liniară:

$$\Delta T = 42,205 - 1,0999*v_8 + 4,5355*v_5 - 89,214*v_7 + 349,88*v_3 - 0,3181*v_4 \quad (17)$$

$$.cu\ r^2cv = 0,9228$$

Programul CODESSA poate calcula, la cerere, pentru fiecare moleculă, valorile "tuturor" variabilelor care caracterizează molecula respectivă. Dacă se folosește această facilitate acest program calculează, pentru fiecare dintre moleculele din tabelul 1, valorile pentru mai mult de 270 variabile descriptor... Folosind toate aceste variabile ca bază de plecare a calculelor statistice și moleculele 1-14 din tabelul 1, programul CODESSA calculează ecuațiile:

- prin metoda BMLR

$$\Delta T = C_o + \Sigma C_i*Xi \qquad (i = 1....5) \quad (18)$$

$$.cu\ r^2cv = 0,8306$$

- prin metoda Heuristic:

$$\Delta T = C_o + \Sigma C_i*Yi \qquad (i = 1.....5) \quad (19)$$

$$cu\ r^2cv = 0,9316$$

Tabelul 3

VALORILE CALCULATE ALE ACTIVITĂȚII

Nr. crt.	$\Delta T_{calculat}$				$\Delta T_{observat}$
	cu (16)	cu (17)	cu (18)	cu (19)	
1	0,39	0,55	-0,77	-0,83	0
2	10,95	8,86	10,95	10,42	10
3	8,84	9,84	9,70	11,12	10
4	8,19	9,66	7,79	8,22	8
5	16,24	16,87	18,12	17,37	18
6	0,66	-0,87	-0,21	0,83	0
7	11,69	9,56	9,20	8,96	10
8	18,53	15,14	19,16	18,67	18
9	24,89	25,09	23,57	23,96	24
10	37,20	38,79	37,99	37,62	38
11	39,50	40,72	39,82	41,23	40
12	48,90	46,29	47,59	47,14	48
13	12,12	12,18	12,42	12,44	12
14	10,73	15,33	12,68	10,87	12
r^2=	0,9957	0,9890	0,9983	0,9969	
RMS=	0,9420	1,4920	0,5793	0,7862	
r^2cv	0,9913	0,9228	0,8306	0,9316	
15	3,68	5,18	13,18	6,27	0
16	19,81	12,07	15,96	15,06	10
17	42,31	43,41	43,34	42,67	36
18	19,40	21,63	27,28	22,75	14
r^2=	0,9746	0,9822	0,9407	0,9905	
RMS=	6,6850	6,0050	10,4817	6,8185	

Pentru economie de spațiu nu mai prezentăm noua tabelă QSAR și nici forma detaliată a ecuațiilor (18) - (19). Precizăm doar că variabilele X_i, respectiv Y_i sunt diferite de variabilele din tabelul 2, fiind, aproape toate, mărimi fizice cuantice...

În tabelul 3 sunt prezentate valorile calculate ale ΔT, cu ecuațiile (16) - (19), pentru a putea fi stabilită concordanța lor cu valorile observate.

Concordanța între valorile calculate și observate ale ΔT a fost apreciată după valorile lui r^2, respectiv RMS. Acestea, împreună cu r^2cv, sunt o măsură a capacității predictive a ecuației QSAR respective. Valorile acestor criterii de calitate, prezentate în tabelul 3 pentru grupul de molecule 1-14, respectiv 15-18, ne obligă să constatăm că puterea predictivă pentru moleculele 1-14, utilizate la calculul ecuațiilor, nu se corelează foarte bine cu puterea predictivă pentru moleculele 15-18, din aceeași clasă chimică, neutilizate la calculul ecuațiilor. De pildă ecuația (18), care are capacitatea predictivă cea mai

ridicată pentru moleculele 1-14, are capacitatea predictivă cea mai slabă pentru moleculele 15-18. Considerăm că această situație se datorează numărului mic de molecule (n=14) supuse analizei statistice...

În cazul în care se analizează statistic toate moleculele din tabelul 1 și toate cele peste 270 de variabile calculabile pentru aceste molecule, programul CODESSA (metoda BMLR) calculează o ecuație caracterizată de :

$r^2 = 0{,}9908$ RMS = 1,3463 $r^2cv = 0{,}9748$ pentru $n = 18$, $k = 6$

Valoarea acestor criterii de calitate sugerează o bună putere predictivă. Această presupunere va putea fi verificată odată cu sinteza și caracterizarea altor amine din aceeași clasă chimică...

Concluzii

Față de alte programe de obținere a ecuațiilor QSAR programul QSAR4 calculează și utilizează funcții neliniare relativ simple, într-o formă optimizată, iar selecția ecuațiilor se face după coeficientul de corelare cross-validat.

Față de programul CODESSA programul descris mai sus prezintă dezavantajul obligativității selecției variabilelor inițiale (cel mult zece) de către utilizator. Dacă însă se analizează aceleași molecule și se folosesc aceleași variabile inițiale ecuațiile obținute sunt caracterizate, în comparație cu cele calculate de CODESSA, de valori mai mari pentru r^2 și r^2cv, respectiv mai mici pentru RMS.

Capacitatea ecuației QSAR obținută de a calcula corect activitatea pentru alte molecule din aceeași clasă chimică, diferite de cele analizate, depinde decisiv de numărul de molecule analizate și de modul de selecție a variabilelor utilizate.

* Mulțumim pe această cale autorilor -Katritzky A.R., Karelson M., Lobanov V.S. - pentru amabilitatea cu care au pus la dispoziția Academiei Române programul de calculator CODESSA și acad. Balaban A., datorită căruia acest soft remarcabil este utilizat la Centrul de Chimie Organică.

Bibliografie

1. CRAMER, R.D., PATTERSON, D.E., BUNCE, J.D., J. Am. Chem. Soc., **110**, 1988, p. 5959
2. MURUGAN, R., GRENDZE, M.P., TOOMEY, J.E., KATRITZKY, A.R., KARELSON, M., LOBANOV, V., RACHWAL, P., Chemtech. **24**, 1994, p. 17
3. KATRITZKY, A.R., LOBANOV, V.S., KARELSON, M., Chem. Soc. Rev., **24**, 1995, p. 279
4. MOȚOC, I., Structura moleculelor și activitatea biologică, Ed. Facla, Timișoara, 1980, p. 102
5. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 2, 1995, p. 113
6. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 5, 1995, p. 413
7. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 3, 1996, p. 238
8. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 6, 1996, p. 511
9. ANDREI, T., STANCU, S., Statistica - teorie și aplicații, Ed. ALL, București, 1995, p. 488
10. BALOCH, A.W., Teză de doctorat, Institutul Politehnic București, 1977, p. 80
11. FUKUI, K., Theory of Orientation and Stereoselection, Springer-Verlag, Berlin, 1975
12. RANDIC, M., J. Amer. Chem. Soc., **97**, 1975, p. 6609
13. KIER, L.B., Computational Chemical Graph Theory, Nova Science Publ., N-Y, 1990, p. 151
14. ROHRBAUGH, R.H., JURS, P.C., Anal. Chim. Acta., **199**, 1987, p. 99
15. STEWART, J.J.P., MOPAC, 6.0, QCPE, nr. 455, 1989
16. TARKO, L., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 5, 1994, p. 395
17. REKKER, R.F., KORT, H.T., Eur. J. Med. Chem., **14**, nr. 6, 1979, p. 479
18. GHEORGHIU, M., FILIP, P., Aplicațiile calculatoarelor în chimie, Ed. Științifică., București, 1973, p. 88

Intrat în redacție: 17 IX 1996

LUCIAN RUSNAC
SABINA MAHAGNEY
JOHAN TEMMER

Gemini - o nouă generație de surfactanți

C.Z.: 66.092.46

A review with 17 references on the synthesis and properties of double and triple - chain surfactants (Gemini surfactants).

Numărul mare de aplicații industriale, de uz casnic sau individual, precum și ponderea producției, sunt relevante pentru importanța domeniului agenților activi de suprafață. În acest context, nu este deloc surprinzătoare amploarea cercetărilor, care sunt orientate în următoarele două direcții principale.

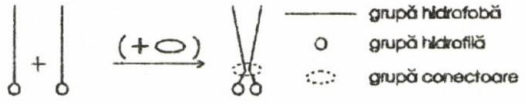
- realizarea unor produse comerciale cu eficiență sporită utilizând agenți superficiali activi cunoscuți fie prin condiționare diferită, fie prin utilizarea acestora în amestec;
- sinteza unor substanțe cu proprietăți tensioactive superioare.

Sinteza agenților activi de suprafață având mai multe grupe hidrofobe și, respectiv hidrofile în aceeași moleculă [1-5] (denumiți de către cercetătorii americani compuși "Gemini" [6]), este considerată ca una dintre cele mai importante realizări în domeniu din ultimii ani.

Deși atât grupele hidrofile, cât și cele hidrofobe din moleculele de tip Gemini sunt aceleași ca și agenții activi de suprafață convenționali, asocierea lor într-o aceeași moleculă, conferă acestor compuși o activitate superficială crescută, nepredictibilă, dar explicabilă.

Variante de sinteză

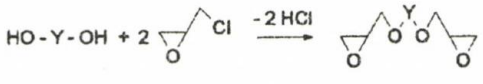
Compușii "Gemini", sintetizați până în prezent, conțin două sau trei grupe hidrofobe și, respectiv, două (într-un singur caz trei) grupe hidrofile (tabelul 1) și se obțin formal prin conectarea a două molecule tensioactive clasice prin intermediul unei grupări (denumită în continuare grupare conectoare), conform schemei:



Fără excepție, sinteza acestor compuși presupune însă parcurgerea următoarelor trei etape: sinteza precursorului grupei conectoare; legarea grupelor hidrofobe; grefarea celor hidrofile.

Dată fiind diversitatea chimică a compușilor superficial activi, căile de sinteză posibile și, respectiv, materiile prime implicate sunt numeroase.

Ca precursori ai grupărilor conectoare se folosesc diglicidileterii obținuți prin eterificarea compusului dihidroxilic corespunzător cu epiclorhidrină în cataliză cu transfer de fază [13, 14], conform reacției:

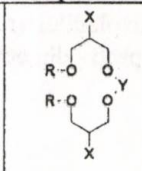
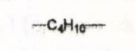
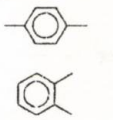
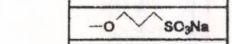
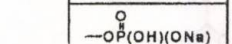
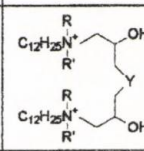
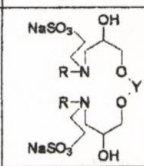
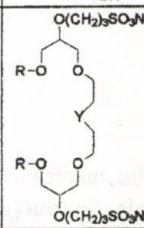
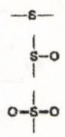
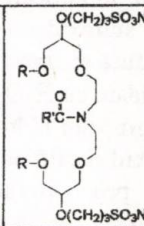
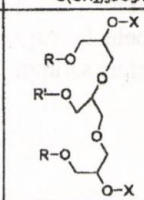
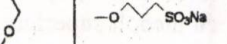
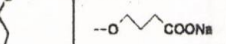
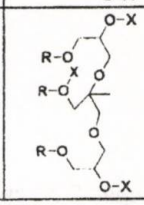
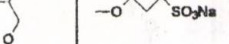


(1)

Dr. ing. LUCIAN RUSNAC și dr. ing. SABINA MAHAGNEY, Universitatea Politehnica din Timișoara; dr. ing. JOHAN TEMMER, Hoechst A.G. Frankfurt Main, Germania

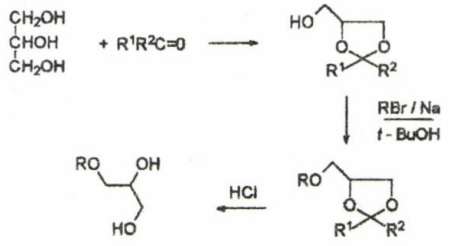
Tabelul 1

MOLECULE TIP GEMINI SEMNALATE ÎN LITERATURA DE SPECIALITATE

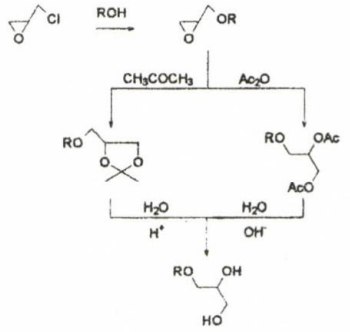
Compus		X	Y	R	Bibliografie
I		$-OSO_3Na$	$-CH_2CH_2-$  	$-C_{10}H_{21}$ $-C_8H_{17}$	[1,3]
II					[1]
III					[4]
IV		$-CH_2COONa$			[7]
V			$-O-$ $-O\,CH_2CH_2O-$ $-O\,(CH_2CH_2O)_2-$ $-O\,(CH_2CH_2O)_3-$ $-O\,CH_2CH_2CH_2O-$	R = CH_3 R' = CH_3 sau $CH_2C_6H_5$	[8]
VI		-	$-CH_2CH_2-$	C_8H_{17} $C_{10}H_{21}$ $C_{12}H_{25}$	[9]
VII		-		$C_{10}H_{21}$	[10]
VIII		-	-	R = C_8H_{17} = $C_{10}H_{21}$ R' = CH_3 = C_8H_{17}	[5]
IX		$-OSO_3Na$  	-	R = C_8H_{17} = $C_{10}H_{21}$ R' = CH_3 = C_8H_{17} = $C_{10}H_{21}$	[11]
X			-	$C_{10}H_{21}$ $C_{12}H_{25}$ $C_{14}H_{29}$ $C_{16}H_{33}$	[12]

O parte dintre compușii dihidroxilici folosiți (etilenglicolul, oligoetilenglicolii) sunt disponibili ca atare, alții însă se prepară în laborator.

N-acildietanolaminele se obțin prin reacția dietanolaminei cu sarea de sodiu a acidului monocarboxilic corespunzător în metanol, în prezență de metoxid de sodiu [5]. 1-O-alchilglicerolii se sintetizează prin eterificarea cu alcooli liniari a 4-hidroximetil-1,3 dioxolanilor (rezultați prin blocarea temporară a două dintre grupele hidroxil cu cetone) (schema 2) [11] respectiv din epiclorhidrină și alcooli liniari (schema 3) [15].



(2)



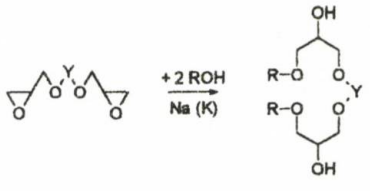
(3)

Drept catalizatori de transfer de fază se utilizează exclusiv sărurile cuaternare de amoniu, de obicei sub formă de sulfați. Condițiile de reacție sunt, în general, blânde și se aleg în funcție de natura diolului.

În literatura de specialitate se menționează într-un singur caz modificarea chimică a grupării conectoare inițiale într-un compus Gemini [10]: compușii VII de tip sulfoxid sau sulfonă se obțin din sulfura respectivă prin oxidare cu H_2O_2 în amestec alcool-benzen: sulfura se transformă în sulfoxid prin oxidare la temperaturi scăzute (<10°C) și, respectiv în sulfonă prin oxidare cu H_2O_2 în exces și la reflux. Deși se menționează că oxidarea poate avea loc și înainte de grefarea grupelor hidrofile, nu se precizează condițiile în care se poate grefa grupa hidrofilă la compușii de tip sulfoxid și sulfonă.

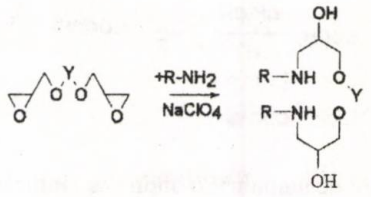
Cuplarea grupelor hidrofobe la diglicidileteri s-a efectuat prin diferite metode care sunt exemplificate pentru compușii din tabelul 1.

În cazul compușilor I-IV, VII, VIII, IX și X (tabelul 1) grupele hidrofobe sunt conectate prin eterificare: diglicidileterii corespunzători reacționează cu alcooli superiori saturați, în prezența Na sau K (reacția 4):



(4)

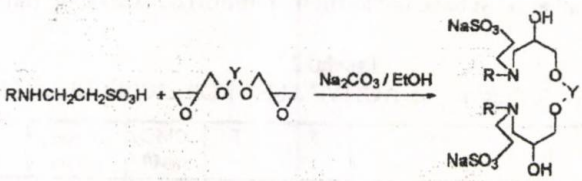
În compușii V grupele hidrofobe se introduc prin reacția 2,3 epoxipropileterului sau oligoetilenglicol diglicidileterilor cu dodecilamină (folosind ca solvent acetonitrilul), în prezență de perclorat de sodiu (reacția 5) [8].



(5)

Conform reacțiilor (4) și (5), prin adiționarea grupelor hidrofobe la diglicidileteri se formează molecule care conțin două grupe -OH, grupe la care, în următoarea etapă de sinteză, se vor grefa grupele hidrofile.

Într-un singur caz (al compușilor VI) cuplarea lanțurilor hidrofobe și a grupelor hidrofile (SO_3Na) are loc simultan, prin reacția N-(alchil taurinelor) cu lanț lung, cu (oligo)etilenglicoli diglicidileteri în etanol, în prezență de Na_2CO_3 [9].

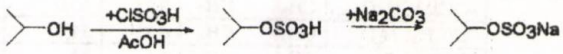


(6)

N-alchil taurinele se obțin din aminele corespunzătoare prin reacția cu 2-brometan-1-sulfonatul de sodiu (metoda Negoro) și se izolează din etanol.

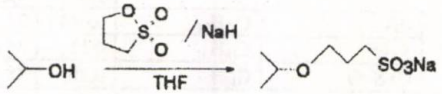
Grupările hidrofile grefate în moleculele de tip Gemini sunt aceleași cu cele folosite uzual în agenții activi de suprafață clasici: sulfat, sulfonat, fosfat sau carboxilat pentru agenții anionici și, respectiv, ionul cuaternar de amoniu pentru agenții cationici.

În compușii I grupa sulfat se introduce prin tratarea compusului dihidroxilic rezultat din reacția (4) cu acid clorsulfonic, în amestec cu acid acetic glacial, la temperatura de 0°C. În acest scop intermediarul se solvă în diclormetan și, sub agitare, se adaugă în picături amestecul de acizi. După neutraliare cu Na_2CO_3, produsul se extrage cu butanol, obținându-se disulfatul disodic corespunzător intermediarului folosit [1,3].



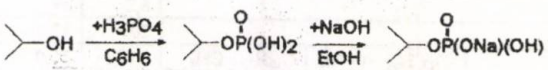
(7)

Gruparea sulfonică se introduce uzual cu propansulfonă, în prezență de NaOH în tetrahidrofuran [10, 12], conform reacției:



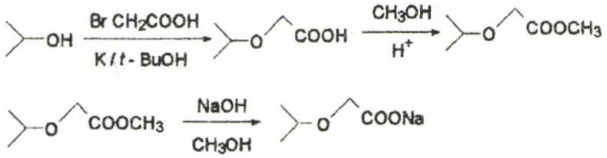
(8)

Pentru a obține compușii de tip III, care conțin ca grupă hidrofilă grupa fosfat, intermediarii diolici sunt tratați cu acid fosforic în benzen, la temperatura de 50°C. Produsul se purifică prin extracție de solvenți [8].



(9)

Compușii IV se obțin din diolii rezultați după grefarea grupelor hidrofobe, prin reacție cu acid bromacetic, în prezență de K, utilizând ca solvent *t*-butanolul, sub agitare, la 80°C. În vederea separării, grupele acide se esterifică cu metanol, iar apoi esterii se izolează prin cromatografie pe coloană (solvent hexan:acetonă 92:8 volum), și apoi se hidrolizează cu soluție metanolică de NaOH [7].



(10)

Compușii cationici V (săruri cuaternare de amoniu) se obțin din aminele secundare respective prin alchilare cu iodură de alchil sau benzil [5].

Proprietăți superficial active

Așa cum s-a menționat asocierea mai multor grupe hidrofobe și hidrofile în aceeași moleculă conferă acesteia proprietăți superficial active superioare (comparativ cu agenții superficial activi convenționali).

Compușii Gemini, fără excepție agenți activi de suprafață ionici, sunt caracterizați prin concentrații critice micelare (CMC) și valori C_{20}* cu circa două, respectiv trei ordine de mărime mai mici decât ale surfactanților echivalenți (care au aceeași balanță hidrofob / hidrofil) de același tip (tabelul 2). Valorile

Tabelul 2

PROPRIETĂȚI SUPERFICIAL ACTIVE ALE UNOR MOLECULE GEMINI

Compusul	Y	R R'	CMC, mM/l	γ_{CMC}, mN/m	C_{20}, mM/l
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$			8,2	38.5	3.1
I	$-CH_2-CH_2-$	C_8H_{17}	0,6	29,2	0.0010
$C_{12}H_{25}SO_3Na$			9,8	39	2.35
II	$-CH_2-CH_2-$	$C_{10}H_{21}$	0,032	30	0.0065
$C_{12}H_{25}OPO(ONa)_2$			40	39,5	-
III	$-CH_2-CH_2-$	$C_{10}H_{21}$	0,12	30	-
	$-O(CH_2CH_2O)_3-$	$C_{10}H_{21}$	0,16	33	-
	$-CH_2-CH_2-$	C_8H_{17}	0,72	32	-
$C_{11}H_{23}COONa$			20	37.5	5.0118
IV	$-CH_2-CH_2-$	$C_{10}H_{21}$	0,16	33	0.0100
	$-O(CH_2CH_2O)_2-$	$C_{10}H_{21}$	0,26	39,0	0.0398
	$-O(CH_2)_3O-$	$C_{10}H_{21}$	1,0	36	0.0794
$C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_3Cl^-$			12	39	2.51
V	-OCH2CH2O-	CH_3 CH_3	0,15	33,0	0.0019
	$-O(CH_2CH_2O)_2-$	CH_3 CH_3	0,15	34,0	0.0012
	$-O(CH_2)_3O-$	CH_3 CH_3	0,15	35	0.0063
$C_{10}H_{21}NHCH_2CH_2SO_3Na$			10	35,5	
VI	$-CH_2-CH_2-$	$C_{10}H_{21}$	0,08	37,0	
	$-CH_2-CH_2-$	$C_{12}H_{25}$	0.0061	33,0	
$C_{12}H_{25}SO_3Na$			9,8	39,0	3.162
VII	-S-	$C_{10}H_{21}$	0,044	33,5	0.0020
	S=O	$C_{10}H_{21}$	0,11	36,0	0.0158
	O=S=O	$C_{10}H_{21}$	0,20	38,5	0.0398
$C_{12}H_{25}SO_3Na$			9,8	39	3.162
VIII	-	C_8H_{17} CH_3	0,52	33,5	0.0630
	-	C_8H_{17} $C_{11}H_{23}$	0.012	30,5	0.0003
	-	$C_{10}H_{21}$ CH_3	0,043	32,5	0.0050
	-	$C_{10}H_{21}$ $C_{11}H_{23}$	0.0072	27,5	0.0001
$C_{12}H_{25}SO_3Na$			12,4	39	3.981
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$			8,2	38	3.981
$C_{11}H_{23}COONa$			20	37,5	5.0118
IX	$-O(CH_2)_3SO_3Na$	$C_{10}H_{21}$ CH_3	0,081	36,0	0.01
	$-O(CH_2)_3SO_3Na$	$C_{10}H_{21}$ C_8H_{17}	0,016	28	0.0005
	$-O(CH_2)_3SO_3Na$	$C_{10}H_{21}$ $C_{10}H_{21}$	0,014	28	0.0003
	$-OSO_3Na$	$C_{10}H_{21}$ $C_{10}H_{21}$	0,09	27	0.0002
	$-CH_2)_3COONa$	$C_{10}H_{21}$ $C_{10}H_{21}$	0,040	29	0.0020
X	-	$C_{10}H_{21}$	0,006	31,5	0.00004
	-	$C_{12}H_{25}$	0,005	33,0	0.0063
	-	$C_{14}H_{29}$	0,025	34	0.0158

Tabelul 3

MODIFICAREA CAPACITĂȚII DE UDARE A SURFACTANȚILOR INSOLUBILI ÎN APĂ PRIN ADAOS DE SOLUBILIZATORI

Surfactant insolubil	Solubilizator, 20%	Timp de udare, s
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3OH$	-	129
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3OH$	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH$	25
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3OH$	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	19
$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_3OH$	bis-decildifenileter disulfonat disodic	14
N-dodecilpirolidonă	-	130
N-dodecilpirolidonă	bis-decildifenileter disulfonat disodic	9

scăzute (similare cu ale agenților neionici) sunt neprevizibile întrucât surfactanții clasici, care au aceeași balanță hidrofob / hidrofil, prezintă valori apropiate ale CMC și C_{20}.

Raportul dintre CMC și C_{20} reflectă măsura în care tendința moleculelor superficial active de a se adsorbi la suprafață este mai mare decât tendința acestora de a forma micele și, respectiv, capacitatea de reducere a tensiunii superficiale a soluțiilor. Pentru compușii de tip Gemini, valorile raportului sunt superioare celor corespunzătoare agenților clasici echivalenți, iar soluțiile apoase (1%) au tensiuni superficiale mult mai mici.

Solubilitatea în apă a acestor compuși este mult mai mare decât a surfactanților clasici echivalenți, în timp ce punctele Kraft sunt mult inferioare (de obicei sub 0°C). Pentru fiecare tip de compus Gemini, solubilitatea depinde de natura grupelor hidrofile, însă nu există suficiente date pentru a corela solubilitatea cu natura grupelor hidrofile.

Datorită concentrațiilor critice micelare scăzute, compușii Gemini au o eficiență ridicată în solubilizarea substanțelor organice care, în mod obișnuit, sunt insolubile în apă. Ca urmare, se constată un efect sinergetic puternic cu agenți superficial activi neionici, care sunt în general puțin solubili în apă (tabelul 3) [6].

În literatura de specialitate există puține referințe despre influența naturii grupării conectoare asupra proprietăților superficial active ale acestor compuși. Creșterea lungimii lanțului principal al grupării conectoare pare să determine o creștere a hidrofobicității moleculei [16], în timp ce natura atomului central din gruparea conectoare determină solubilitatea în apă (de exemplu înlocuirea oxigenului cu sulf în compușii VII duce la o creștere a solubilității [10]). O elasticitate crescută a grupării conectoare asigură ocuparea unei arii mai extinse la interfață și deci o activitate superficială sporită la concentrații mai mici [17]. Datele sunt însă incomplete și nu permit concluzii generale.

Concluzii

Deși până în prezent astfel de molecule amfifile nu se obțin decât în laborator, este de presupus că implementarea industrială nu va întârzia, mai ales, având în vedere reducerea continuă a concentrațiilor legal admisibile pentru poluanți. Dezvoltarea unor procese comerciale este însă condiționată de creșterea randamentelor globale de sinteză (în prezent sub 60%) și de simplificarea metodelor de purificare.

Începutul mileniului 3 conferă acestor compuși potențialul de a deveni agenți activi de suprafață datorită câtorva caracteristici: capacitate ridicată de reducere a tensiunii superficiale și un efect sinergetic pozitiv în reducerea tensiunii superficiale, în specil cu agenții neionici; hidrotropie ridicată; solubilități mari în apă și puncte Kraft mult inferioare tuturor agenților activi de suprafață ionici.

Bibliografie

1. OKAHARA, M., MASUYAMA, A., SUMIDA, Y. și ZHU, Y-P., J. Jpn. Oil Chem. Soc., (YUKAGAKU), **37**, 1988, p. 746
2. ZHU, Y-P., MASUYAMA, A. și OKAHARA, M., J. Am. Oil Chem. Soc., **67**, 1990, p. 459
3. ZHU, Y-P., MASUYAMA, A., NAGATA, M., OKAHARA, J., Jpn. Oil Chem. Soc., (YUKAGAKU), **40**, 1991, p. 473

4. ZHU, Y-P., MASUYAMA, A. și OKAHARA, M., J. Am. Oil. Chem. Soc., **40**, 1991, p. 268
5. ZHU, Y-P., MASUYAMA, A., KIRITO, Y-I. și OKAHARA, M., J. Am. Oil. Chem. Soc.,**68**, 1991, p. 539
6. ROSEN, M.J., Chemtech, martie 1993, p. 30
7. ZHU, Y-P., MASUYAMA, A., KOBATA, Y., NAKATSUJI, Y., OKAHARA, M. și ROSEN, M., J. Coloid and Interface Sci., **158**, 1993, p. 40
8. ZHU, Y-P., ISHIHARA, K., MASUYAMA, A., NAKATSUJI, Y. și OKAHARA, M., J. Jpn. Oil. Chem. Soc., (YUKAGAKU), **42**, 1993, p. 161
9. MASUYAMA, A., HIRONO, T., ZHU, Y-P., OKAHARA, M. și ROSEN, M.J., J. Jpn. Oil Chem. Soc., (YAKUGAKU), 41, 1992, p. 301
10. ZHU, Y-P., MASUYAMA, A., NAKATSUJI, M., și OKAHARA, M., J. Jpn. Oil Chem. Soc. (YUKAGAKU), **42**, 1993, p. 86
11. ZHU, Y-P., MASUYAMA, A.,KIRITO, Y-I., OKAHARA, M. și ROSEN, M.J., J. Am. Oil Chem. Soc., **69**, 1992, p. 626
12. MASUYAMA, A., YOKOTA, M., ZHU, Y-P., KIDA, T. și NAKATSUJI, Y., J. Chem. Soc. Chem. Commun, 1994, p. 1435
13. GU, X-P., KEDA, I., OKAHARA, M., Synthesis, 1985, p. 649
14. GU, X-P., KEDA, I., OKAHARA, M., Bull. Chem. Soc. Jpn., **60**, 1987, p. 667
15. URATA, K., YANO, S., KAWAMATA, A., TAKAISHI, N. și INAMOTO, Y., J. Am. Oil Chem. Soc., **65**, 1988, p. 1299
16. GAO, T. și ROSEN, M.J., J. Am. Oil Chem. Soc., **71**, 1994, p. 771
17. MASUYAMA, A., KAWANO, T., ZHU, Y-P., KIDA, T. și NAKATSUJI, Y., Chem. Lett., 1993, p. 2053

Intrat în redacție: 6 II 1997

BREVET

Inhibitor de coroziune pentru dezincrustări chimice

Brevet RO nr. 105981
Int. Cl5: C23 F 11/04

Invenția se referă la un inhibitor de coroziune chimică. Inhibitorul este constituit din 5-20 părți greutate bază Mannich; 10-70 părți greutate bază Mannich etoxilată cu 8-25 moli oxid de etilenă; 5-30 părți greutate hexametilen-tetramină; 1-5 părți greutate nonilfenol etoxilat cu 4 moli oxid de etilenă și 10-40 părți apă.

Acest inhibitor are acțiunea de umectare a crustei de pe utilaj, de difuzare prin porii crustei și de formare pe suprafața metalică a unui film protector.

Produsul obținut conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- se utilizează pentru protecția anticorozivă a utilajelor supuse procesului de spălare chimică a soluției de acid clorhidric sau maleic până la 15% concentrație;
- este solubil în apă și soluții acide.

ANA-MARIA POPESCU
VIRGIL CONSTANTIN

Studiul realizării unui contact metalic pe un electrod ceramic pe bază de SnO_2

C.Z.: 621.3.032.29

An electrical contact, as good as possible, between a semiconductive ceramic mass and a metal (in our case platinum) is of great practical importance, these ceramic masses being the aluminium industry electrodes of the future. Although various studies were meant at this subject matter, the problem was never fully solved. This paper presents a complex procedure for achieving this physical and electrical contact, that demonstrated its performance during the laboratory studies regarding the anode process, during the cryolite-alumina melt electrolysis.

Masele ceramice semiconductoare pe bază de SnO_2 au fost propuse, după cum rezultă din literatura de specialitate [1-9] drept electrozi alternativi în electrometalurgia aluminiului, pentru înlocuirea electrozilor de cărbune, obținându-se astfel mari economii de energie și performanțe ecologice.

În literatură [10-11] se menționează faptul că problema contactelor dintre masa anodică (ceramică pe bază de SnO_2 dopată) și conductorul de curent, (în laborator un fir de platină), constituie o problemă majoră a acestor electrozi, căreia nu i s-a găsit o rezolvare convenabilă. Aceasta deoarece se pune problema găsirii unor materiale capabile să reziste la temperaturile înalte de electroliză, la atacul fluorurilor topite din baia de electroliză (mediu foarte coroziv), la atacul oxigenului, care se degajă la anod prin electroliza de 1000°C, să fie bune conducătoare de electricitate și să nu reacționeze cu masa ceramică în timpul electrolizei. Deși această problemă a contactelor electrice a fost studiată în [12], rezultatele practicii au demonstrat că nu este pe deplin rezolvată.

Masele ceramice, utilizate în acest studiu, ca și în electroliza aluminiului prin procesul Hall-Heroult, au fost pe bază de SnO_2 dopat cu Sb_2O_3 și CuO. În lucrările [12-14] au fost studiate masele ceramice cu $SnO_2 > 90\%$, care au proprietăți (densități și conductivități electrice) ridicate și sunt de un real interes pentru realizarea anozilor de electroliză. Aceste studii au arătat că în sistemul Sn-Sb-Cu-O în compozițiile în care raportul Cu/Sb este > 1, soluțiile solide, care se formează sunt de tipul SnO_2 și includ $CuO\text{-}Sb_2O_5$. Ținând seama de datele din literatură, s-a optat în această lucrare pentru folosirea unor mase ceramice cu compoziția 96% SnO_2 + 2% Sb_2O_3 + 2% CuO, obținute prin presare la rece, urmată de sinterizare la 1250-1440°C [12,15].

Pentru realizarea unui contact foarte bun între masa ceramică și firul de platină, s-a folosit prelucrarea pastilei ceramice cilindrice pe bază de SnO_2 (de dimensiuni: Φ = 0,7-0,8 mm și h = 0,2-0,3 mm) urmată de depunerea electrochimică.

Astfel, pastilele ceramice au fost foarte bine degresate (prin spălări succesive cu acetonă și alcool etilic absolut). Apoi, pe suprafața pastilelor s-au efectuat șanțuri radiale cu ajutorul unor discuri diamantate, după care s-a repetat operația de degresare. Pastilele astfel pregătite au fost acoperite cu un strat subțire de "aur coloidal" (producător Industrie Engelhard S.P.A.-Roma) de tipul "screening matt 138-3" și au fost supuse unui proces de ardere într-un cuptor cilindric cu temperatură programabilă (de tipul Keer / 22374 / USA).Procesul de ardere s-a efectuat crescând temperatura treptat, de la temperatura

Chim. ANA MARIA POPESCU și ing. VIRGIL CONSTANTIN, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, București

camerei la 500-700°C, în timp de 8 h. Acest procedeu pregătește pastila ceramică pentru operația următoare de depunere electrochimică de cupru metalic. Suprafața pastilei a fost protejată prin parafinare, astfel încât electrolitul să ude o singură față. Depunerile au fost făcute într-un montaj clasic de electroliză, utilizând o sursă stabilizată de 40V / 5A, tip IEMI-I / 4104 și un electrolit cu compoziția: 125 g/L $CuSO_4$; 50 g/L H_2SO_4 concentrat (d = 1,98 g/cm^3); 50 g/L C_2H_5OH absolut.

Rolul alcoolului a fost de a împiedica formarea superoxizilor, iar al acidului sulfuric în micșorarea rezistenței chimice a electrolitului pentru a evita hidroliza sulfatului de cupru (cu formare finală de CuO) precum și în favorizarea structurii fine a stratului electrodepus. Anodul metalic de cupru a fost format dintr-un fir de cupru electrolitic cu diametrul de 0,2 cm, realizat sub formă de cerc și plasat paralel cu pastila ceramică.

S-a constatat că numai pentru densități de curent de 0,01-0,03 A/cm^2, depozitele au fost fine și aderente. Se menționează că electrodepunerea stratului de cupru s-a făcut la temperatura camerei cu agitarea soluției de electrolit. După depunerea primului strat subțire de cupru, se fixează firul de platină în unul dintre șanțurile radiale și se repune la cuprare. Studiile efectuate la temperaturi de 30-70°C, au dus la depozite pulverulente, neadezive la suprafața masei ceramice. De asemenea, s-a constatat că vechimea electrolitului influențează negativ depunerile de cupru.

Introducând în circuitul de electroliză un coulometru de cupru, s-a determinat randamentul electrodepunerii, confirmându-se concluziile trase referitor la densitatea de curent de lucru. Astfel pentru domeniul 0,01-0,03 A/cm^3 s-au determinat randamente de curent de 99,1-97,2%.

Concluzii

Se poate afirma că procedeul de depunere pe suprafața pastilei ceramice a unui strat intermediar de aur coloidal reprezintă o metodă originală, care duce la realizarea unui contact electric foarte bun și, implicit, a unui anod inert rezistent la procesul electrolitic de obținere a aluminiului prin procedeul Hall-Heroult.

Bibliografie

1. BILLEHAUN, H. și OYE, H.A., Aluminium, **57**, 1981, p. 146, 228
2. RAY, P.S., Light Metals, 1986, p. 287
3. BELYAEV, A.I., Legkie Metal, **7**, 1983, p. 7
4. ALDER, H., Brevet US 3 974 047, Swiss Aluminium Ltd
5. Grjotheim, K., KROHN, C., MALINOVSKY, M., MATIASOVSKY, K. și THONSTAD, J., Aluminium Electrolysis, ALuminium Verlag, Dusseldorf, 1980
6. ALDER, H., Brevet Elveția, 14609, 1973
7. BELYAEV, A.I.,STUDENSTOV, Ya.E., Legkie Metal, **6**, nr. 3, 1937, p. 17
8. ROLIN, M. și GALLEY, J.J., Electrochim. Acta, nr. 7, 1962, p. 398
9. GALASIU, I., GALASIU, R.și LINGVAY, I., Rev. Roum. Chim., **41** nr. 3-4, 1996, p. 195
10. GALASIU, I.și GALASIU, R., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 7, 1993, p. 639
11. ZOLLNER, C. Brevet Germania, BMFT-FB-T-85-186, 1985
12. ZAHARESCU, M., MIHAIU, S., ZUCA, S. și MATIASOVSKY, K., J. Mater. Sci., nr. 26, 1991, p. 1666
13. ZUCA, S., TERZI, M., ZAHARESCU, M. și MATIASOVSKY, K., J. Mater. Sci., **26**, 1991, p. 1673
14. ZUCA, S., MIHAIU, S., ZAHARESCU, M., Fourth Euro Ceramic, **5**, 1995, p. 373
15. GALASIU, I., GALASIU, I., LINGVAY, I. și POPA, N., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 11, 1993, p. 982

Intrat în redacție: 7 VIII 1997

EVELINE POPOVICI
AURELIA VASILE
MARIA ALEXANDROAEI

Zeoliți de tip NaA, cu conținut redus de fier, pentru condiționarea detergenților

C.Z.: 661.183.48

Utilization of the NaA type zeolites as builders in detergents production depends on the content of the iron ions, and the value of 120 γ Fe/g zeolite represents the admissible maximum level.
The aqueous solutions of 1% MMA, DEA and CHA have been used as complexing agents of the iron ions within the three-dimensional channels of the NaA type zeolite framework. as well as the iron compounds adsorbed on the zeolite surface.

Utilizarea zeoliților în condiționarea detergenților constituie un domeniu important și de perspectivă datorită unor avantaje, ce se obțin, ca urmare a reducerii consumului de tripolifosfat de sodiu, produs energointensiv și cu efecte ecologice negative [1,2].

În acest scop sunt folosite pulberi de zeolit NaA [3], sau amestecuri de zeolit NaA și NaX [4], pentru a substitui 30-50% din cantitatea de tripolifosfat de sodiu (STPP) din rețeta de fabricație a detergenților.

Obținerea zeoliților de tip NaA a făcut obiectul a numeroase cercetări [5,6], stabilindu-se atât domeniul de sinteză, cât și condițiile necesare cristalizării unor produse cu un înalt grad de puritate și o mare capacitate de schimb ionic.

Factorii, ce intervin în alegerea zeoliților de tip NaA ca subsidiari ai STPP în formulări de detergenți, sunt: mărimea și forma particulelor de zeolit, capacitate înaltă de schimb a ionilor de calciu și magneziu, prezenți în flota de spălare cinetică rapidă de schimb ionic, precum și un conținut strict privind concentrația ionilor de fier, fiind inutilizabile acele produse zeolitice ce depășesc nivelul de 120 γ Fe/g zeolit [7].

Dat fiind faptul că în fabricația curentă a zeolitului sunt folosite materii prime cu un conținut mare de ioni de fier, în prezenta lucrare sunt studiate posibilitățile de reducere a conținutului de fier din zeolit prin extracții repetate cu soluții de agenți complexanți ai fierului [8]. Alegerea agenților complexanți a avut în vedere atât diferențele dintre constantele de complexare a liganzilor, cât și diferențele dintre mărimea moleculelor acestora. Ținând cont de aceste criterii au fost folosite soluții de monometilamină (MMA), dietilamină (DEA) și ciclohexilamină (CHA).

Partea experimentală

Pentru experimentare au fost sintetizate probe de zeoliți de tip NaA, cu un conținut diferit de fier, fierul provenind din soluțiile de silicat, respectiv aluminat de sodiu, materii prime tehnice. Conținutul de fier a variat între 400-900 γ Fe/g zeolit. De asemenea, a fost luată în studiu și o probă de zeolit comercial, notată A-4 cu un conținut de 3300 γ Fe/g zeolit.

După activare, timp de 2 h la temperatura de 450°C, probele de zeolit, notate ZPI-15, ZPI-16, ZPI-17 și ZPI-18, au fost contactate cu agentul complexant, soluție apoasă 1%, în raport S:L = 1:50, timp de 2 h, cu agitare intermitentă. Temperatura de lucru a fost de 20°C.

După contactare și separare prin filtrare, în soluția apoasă, a fost dozat fierul prin metoda colorimetrică cu *o*-fenantrolină [9].

Prof. dr. chim. EVELINE POPOVICI, conf. dr. chim. AURELIA VASILE, chim. MARIA ALEXANDROAIEI,, Universitatea "Al. I. Cuza", Iași, Facultatea de Chimie

După extracția fierului produsul zeolitic a fost spălat abundent cu apă distilată, uscat, activat și supus unei noi extracții, realizându-se câte 4 extracții pentru fiecare probă de zeolit.

Rezultate și discuții

Prezența fierului în produsele zeolitice utilizate ca substanțe de înlocuire a tripolifosfatului de sodiu favorizează descompunerea unor compuși, incluși în compoziția detergenților și, în special, a perboratului de sodiu [10].

Analiza produselor zeolitice cu conținut ridicat de fier, precum și a celor deferizate, a dus la concluzia că, odată cu mărirea gradului de deferizare, va crește și capacitatea de schimb ionic, întrucât fierul este incorporat în zeolit printr-un proces de schimb ionic și nu prin substituirea aluminiului din carcasa zeolitică [11, 12].

Prin studii IR și RES s-a determinat că ionii de fier ocupă două poziții ale cationilor de schimb, din rețeaua structurală a zeolitului de tip NaA, dar că pot exista și cantități nestoichiometrice de Fe_3O_4 sau alți compuși adsorbiți pe suprafața zeolitului [12, 13].

Pornind de la aceste concluzii s-a considerat că pot fi realizate deferizări ale probelor de zeoliți ce au un conținut ridicat de ioni de fier prin extracții repetate, de fiecare dată îndepărtându-se noi cantități din fierul existent inițial în zeolit, înainte de extracție.

Gradul de extracție a fost calculat cu relația:

$$D = \frac{Ci - Cf}{Ci} 100 \quad ; \quad \% \qquad (1)$$

unde:

D este grad de deferizare, %;

Ci - concentrația zeolitului, în ioni de fier, înaintea extracției, γ Fe/g zeolit;

Cf - concentrația zeolitului, în ioni de fier, după extracție, γ Fe/g zeolit.

Pentru probele zeolitice supuse testării și notate ZPI-15, ZPI-16,17 și 18 gradul de deferizare a fost calculat cu relația (1), după fiecare extracție, iar valorile experimentale sunt reprezentate grafic în figurile 1, 2 și 3.

Pentru extracții a fost folosită mai întâi, MMA, soluție apoasă, de concentrație 1%, datorită faptului că mărimea moleculei permite mai ușor accesul spre cavitățile interioare ale carcasei zeolitice, spre deosebire de DEA și CHA; (3, 7 A).

La analiza graficelor cuprinse în figura 1 se constată că nu este justificată repetarea extracțiilor pentru zeoliți cu un conținut ridicat de ioni de fier, întrucât gradul de deferizare realizat este mult mai mic.

În cazul folosirii DEA și CHA, ca agenți de complexare a fierului, deci de deferizare a probelor de zeoliți, se evidențiază, la analiza graficelor prezentate în figurile 2 și 3, că soluția apoasă de DEA, deși produce un grad de deferizare de aproximativ 10 ori mai mare față de CHA, nu este eficientă decât în cazul în care concentrația inițială a zeolitului în ioni de fier este de 400-500 γ Fe/g.

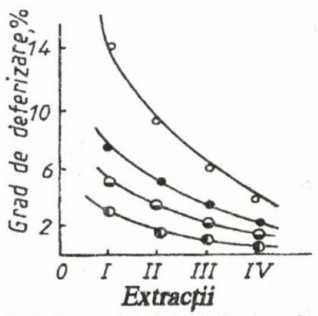


Fig. 1. Variația gradului de deferizare la extracții repetate cu soluție apoasă de MMA, 1%, pH=11; τ=2h; t=20°C;
o-ZPI-15 430 γ Fe/g; o-ZPI-16 625 γ Fe/g
o-ZPI-18 900 γ Fe/g; o-A 4 3300 γ Fe/g

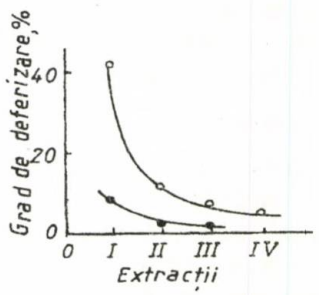


Fig. 2. Variația gradului de deferizare la extracții repetate cu soluție apoasă de DEA, 1% pH=11; τ=2h; t=20°C;
o-ZPI-15 430 γ Fe/g; o-ZPI-16 625 γ Fe/g

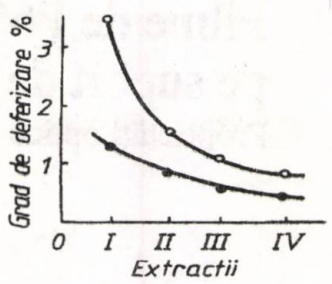


Fig. 3. Variația gradului de deferizare la extracții repetate cu soluție apoasă de CHA, 1% pH=11; τ=2h; t=20°C;
o-ZPI-15 430 γ Fe/g; o-ZPI-16 625 γ Fe/g

Tabelul 1

GRAD DE DEFERIZARE DUPĂ PATRU EXTRACȚII

Proba	Ci γ Fe/g	MMA		DEA		CHA	
		Cf γ Fe/g	D, %	Cf γ Fe/g	D, %	Cf γ Fe/g	D, %
ZPI-15	430	282	34,5	141	67	405	6,9
ZPI-16	625	510	18,5	552	11,7	605	3,2
ZPI-17	795	665	16,4	-	-	-	-
ZPI-18	900	783	13,0	-	-	-	-
A-4	3300	3065	7,1	-	-	-	-

Această concluzie reiese și din datele tabelului 1. De asemenea, se remarcă faptul că numai soluția apoasă de MMA va prezenta interes practic, soluție care, deși realizează grade mici de deferizre la fiecare extracție, prin atac progresiv al agentului complexat, spre pozițiile mai profunde, în care se găsește fier, va deschide noi posibilități de acces în canalele tridimensionale ale carcasei zeolitice.

Concluzii

Pentru a obține zeoliți cu un conținut scăzut în ioni de fier sunt realizate extracții repetate cu soluții apoase, 1%, de MMA, DEA și CHA, pentru a complexa fierul prezent în pozițiile de schimb ionic ale carcasei zeolitice de tip NaA, precum și compușii fierului adsorbiți pe suprafața zeoliților.

Dintre agenții de complexare testați interes practic prezintă MMA care, deși produce grade mici de deferizare, este eficientă după 4 extracții repetate.

Atunci când zeolitul prezintă o concentrație de ioni de fier de 400-500 γ Fe/g zeolit se poate folosi soluție apoasă de DEA.

*p*H-ul alcalin favorizează deplasarea fierului din interiorul structurii interne a zeolitului.

Bibliografie

1.COFFEY, R. și GUDOWICZ, Th., Chemistry and Industry, 1990, p., 169
2. SCHWUGER, M.J. și LIPHARD, M., Zeolites as Catalysts Sorbents and Detergent Builders, Elsevier Science Publishers, 1989, p. 673
3. DWYER, M., YEOMAN, S., LESTER, J.N. și PERRY, R., Environmental Technology, **11**, 1990, p. 263
4. GABROVSEK, L., Zeolites, Elsevier Science Publishers, 1985, p. 571
5. BREC, D.W., EVERSOLE, W.G. și MILTON, R.M., J. Amer. Soc., **82**, 1960. p. 1041
6. BERTH, P., JAKOBI, G., SCHAMDEL, E., SCHWUGER, M. J. și KRAUCH, C.H., Angew. Chem., **87**, 1975, p. 115
7. *** Natriumaluminiumsilikat HAB A 40, Degussa, Deutschland, 1979
8. CRUCEANU, M., POPA, A., POPOVICI, E., VASILE, A. și ALEXANDROAEI, M., Brevet RO, nr. 85302, 1984
9. *** Îndrumător pentru prepararea soluțiilor titrate, Ed. Tehnică, București, 1967, p. 171
10. SMOLKA, H.G. și SCHWUGER, M.J., Colloid and Polymer Sci., **256**, 1978, p. 270
11. CRUCEANU, M., POPA, A., POPOVICI, E., VASILE, A., ALEXANDROAEI, M. și IACOMI, F., Rev. Chim. (București), **36**, nr. 8, 1985, p. 727
12. IACOMI, F., TRIF, E., POPOVICI, E., VASILE, A., ALEXANDROAEI, M. și SINGUREL, Gh., Rev. Roum. Chim., **33**, nr. 2, 1988, p., 143
13. CRUCEANU, M., POPOVICI, E., BALBA, N., VLĂDESCU, L., RUSSU, R. și VASILE, A., Site moleculare zeolitice, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1986

Intrat în redacție: 1 II 1994

CRISTINA NAȘCU
ILEANA POP
VIOLETA IONESCU

Filme de PbS depuse chimic pe suport de sticlă,
Proprietăți optice

C.Z.: 621.3.035.2

This paper presents the results of our studies on PbS deposition on glass from a source made up of a lead salt and thiourea, in the presence of either hydrogen peroxide, or complexing agents (i.e. triethanolamine, ethylenediamine, EDTA and sodium citrate), correlated with their optical properties.

When working in hydrogen peroxide medium PbS films were deposited, having VIS transmission of 10-85% and NIR reflexion of up to 45%; this confirms the possibility of using these films as solar radiation selective filters, avoiding the overheating of the dwellings and cars in the hot climate countries. The VIS transmission decreases with the deposition time, with the number of layers deposited and with the film trickness. The NIR reflexion reaches up to 45% and grows with the above mentioned parameters. The film thickness varies in the range 0,01-0,06 μm. The glass support thickness does not influence the film optical properties. Among the results got with the complexing agents used, the best was the one obtained with triethanolamine.

Filmele de PbS au aplicabilitate în cele mai variate domenii ale științei și tehnicii. Este cunoscută astfel utilizarea lor pentru detecția radiațiilor NIR (λ - 0,7 - 3 μm) bazată pe efectul fotoelectric intern, ca fotorezistențe în spectrofotometrie, termometrie, detecția pericolelor de explozie în petrochimie, metalurgie etc. Alte aplicații ale filmelor de PbS se referă la realizarea fotodiodelor și a celulelor fotoelectrice.

Recent s-a evidențiat posibila utilizare a filmelor de PbS depuse pe sticlă ca filtre selective de radiații pentru controlul solar, ce au o transmisie optică a radiației solare din domeniul vizibil (λ - 0,4 - 0,7 μm) > 10-15 %, cuplată cu o reflexie în domeniul NIR (λ - 0,7 - 2,5 μm) de 25-45 %. În acest fel se evită creșterea nedorită a temperaturii în interiorul clădirilor sau autovehiculelor, în zonele cu climat cald.

Filmele subțiri de PbS obținute prin metode fizice (evaporare în vid, pulverizare catodică, pulverizare în plasmă de înaltă frecvență), sau chimice (depunere chimică din băi, sprayere pirolitică, depunere electrochimică, depunere chimică din vapori, oxidare anodică).

Cercetările referitoare la obținerea prin depunere chimică și proprietățile filmelor de PbS au început cu aproape 10 ani în urmă. Lucrarea [1] este o recenzie a articolelor de specialitate apărute până în 1995 referitoare la chimismul obținerii filmelor de PbS prin depunere chimică din băi, la obținerea filmelor prin această metodă, la cinetica depunerii, la influența tratamentului termic, a oxidanților și reducătorilor, precum și caracterizarea filmelor din punct de vedere al structurii, morfologiei, proprietăților electrice, fotoelectrice și optice. O parte a lucrării conține date din lucrările [2-8].

În această lucrare se prezintă rezultatele cercetărilor privind realizarea prin depunere chimică din băi a unor filme de PbS, dintr-o sare de plumb și tiouree cu sau fără agenți complexanți, precum și unele caracteristici optice ale filmelor obținute.

Dr. chim. CRISTINA NAȘCU, dr. chim. ILEANA POP și ing. VIOLETA IONESCU, Institutul de Chimie "Raluca Ripan" Cluj-Napoca

Partea experimentală

Pentru depunerea filmelor de PbS s-au folosit plăcuțe microscopice standard de dimensiunea 76 x 25 x 1 mm.

Grosimea filmelor s-a determinat prin microcântărire (în acest caz s-au utilizat plăcuțe de 25 x 25 x 0,17 mm având masa corespunzătoare cântăririi la microbalanță).

Pentru studierea influenței grosimii suportului asupra proprietăților optice ale filmelor de PbS s-au utilizat plăcuțe de sticlă având aceleași dimensiuni cu cele microscopice, însă tăiate din geam comercial cu grosimea de 3, 4, 6 mm. În vederea depunerii chimice a filmelor, plăcuțele se spală cu detergent, cu apă, după care se tratează cu HNO_3 1:1, pe baie de apă timp de o oră. Apoi se spală abundent cu apă distilată.

Soluțiile utilizate la depunerea filmelor au fost următoarele: $Pb(NO_3)_2$ 0,235 M; tiouree $SC(NH_2)_2$ 1 M; NaOH 2,97 M; trietanolamină $N(CH_2CH_2OH)_3$ 1 M; apă oxigenată H_2O_2 3,5%; etilendiamina $H_2N(CH_2)_2NH_2$ 1 M; EDTA (sarea de sodiu a acidului etilendiaminotetraacetic) $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ 0,2 M; citrat de sodiu $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ 1M. Toate substanțele utilizate au fost de puritate p.a., pentru prepararea soluțiilor utilizându-se apa distilată. Depunerea filmelor s-a făcut în pahare Berzelius de diferite capacități în funcție de numărul plăcuțelor de peliculizat. Menținerea temperaturii de lucru s-a realizat cu ajutorul unui ultratermostat U 10.

Spectrele de transmisie în vizibil au fost înregistrate cu un spectrometru SPECORD UV-VIS, iar cele de reflexie în NIR cu spectrofotometru UR-20 Carl Zeiss Jena. Pentru determinarea gradului de reflexie s-a folosit ca etalon o oglindă de aluminiu cu grad de reflexie cunoscut, lucrându-se la un unghi de incidență a radiației de 20°. Transmisia pentru o anumită lungime de undă s-a determinat cu un fotocolorimetru $\varphi \in$ K-M (la λ = o,6 μm, filtru neutru) cu care s-a evaluat și densitatea optică (absorbanța) (la λ = 0,54 μm, filtru verde).

Rezultate și discuții

Procesul de depunere se bazează pe eliberarea înceată a ionilor de Pb^{2+} și S^{2-} în soluție, care apoi condensează pe baza mecanismului ion-ion pe substrat. Eliberarea treptată a ionilor de Pb^{2+} se realizează prin disocierea unui complex al plumbului, iar ionii S^{2-} iau naștere prin descompunerea hidrolitică a tioureei în mediu alcalin.

Dacă se utilizează azotat de plumb și tiouree în mediu alcalin, ecuația reacției este:

$$Pb(NO_3)_2 + SC(NH_2)_2 + 2OH^- \longrightarrow PbS + H_2CN_2 + 2NO_3^- + 2H_2O$$

Reacția este caracterizată de o perioadă de inducție a cărei durată depinde de condițiile de lucru.

Variația concentrației componenților, adăugarea complexanților sau a altor substanțe duce la obținerea unei game coloristice variate de filme de PbS.

Experimentări în prezența apei oxigenate

Peliculele de PbS obținute în prezența apei oxigenate posedă culori variate, cu un aspect deosebit de plăcut, în funcție de condițiile de depunere. Influența timpului de depunere, precum și caracteristicile filmelor de PbS, obținute dintr-o sare de plumb și tiouree în mediu alcalin în prezența apei oxigenate, sunt indicate în tabelul 1.

În figura 1 sunt prezentate spectrele de transmisie în VIS ale probelor 189 D (din tabelul 1), iar în figura 2 spectrele de reflexie în NIR ale aceloraşi probe.

Analizând tabelul 1 și figurile 1 și 2 se constată că prin creșterea timpului de depunere transmisia în VIS scade, iar reflexia în NIR crește, fapt observat, de asemenea, de Nair ș.a. [9] pentru filmele de PbS. Nair ș.a. [9, 10], Nașcu și Vomir [11] semnalează același comportament pentru filmele de CuS.

Considerând datele din tabelul 1 se evidențiază o scădere a transmisiei în vizibil odată cu creșterea grosimii stratului, concomitent cu o mărire a gradului de reflexie în NIR. Variația transmisiei în VIS și a reflexiei în NIR în funcție de grosimea stratului este indicată în figura 3.

Tabelul 1

INFLUENȚA TIMPULUI DE DEPUNERE ASUPRA PROPRIETĂȚILOR OPTICE ALE FILMELOR DE PbS

Proba	Timp de depunere, min	T, %	D_{opt}	R_{max}	h, μm	Observații
189/1 D	5	51	0,34	11,2	0,021	Peliculă argintie în reflexie
189/2 D	8	27	0,62	15,6	0,038	Peliculă argintie în reflexie
189/3 D	12	20	0,74	22,5	0,046	Peliculă aurie în reflexie
201/1 D	15	13,8	0,96		0,058	Peliculă mov în reflexie
201/2 D	18	9,8	1,3		0,08	Peliculă albăstruie
202/1 D	8	80	0,14		0,01	Peliculă argintie în reflexie
202/2 D	10	39,3	0,51		0,031	Peliculă argintie în reflexie
202/3 D	12	23	0,76		0,047	Peliculă argintie în reflexie

Notă: Pentru probele 189 D soluția de depunere constă din: $Pb(NO_3)_2$ - 0,014 M, tiouree - 0,058 M, NaOH - 0,156 M, H_2O_2 - 0,015 M. Pentru probele 201 D și 202 D $Pb(NO_3)_2$ - 0,007 M, restul componenților identici cu proba 189 D; temperatura 25°C h - grosimea filmelor de PbS; T - transmisia la $\lambda = 0,6$ μm D_{opt} densitatea optică la $\lambda = 0,54$ μm.

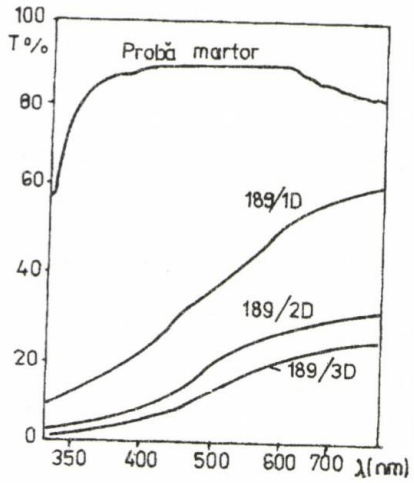


Fig. 1. Spectrele de transmisie în VIS ale probelor 189 D

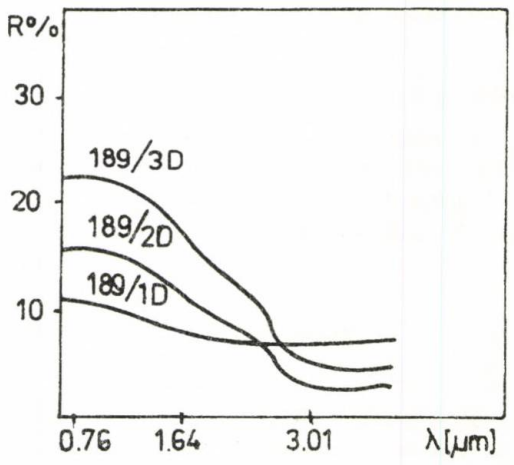


Fig. 2. Spectrele de transmisie în NIR ale probelor 189 D

Depunerea straturilor succesive de PbS

Pentru studierea modului în care depunerea straturilor succesive de PbS influențează asupra proprietăților optice ale filmelor obținute s-au făcut serii de probe cu câte unul, două și trei straturi depuse, pentru timpi de depunere de 10, 20 și 30 min pentru fiecare strat. După depunerea fiecărui strat, probele se spală și se introduc într-o nouă soluție de depunere de aceeași compoziție. În tabelul 2 sunt prezentate datele obținute.

Se observă că în condițiile de lucru menționate, pelicule cu o transmisie corespunzătoare se obțin doar pentru straturile de 10 min. Filmele 143 D - 145 D sunt complet opace, iar cele 146 D - 148 D prezintă transmisii sub 10%, ceea ce le face inapte pentru control solar.

Prin tratarea termică în aer la 150°C, timp de o oră a filmelor de PbS obținute, nu se constată modificări ale transmisiei optice în VIS și ale densității optice.

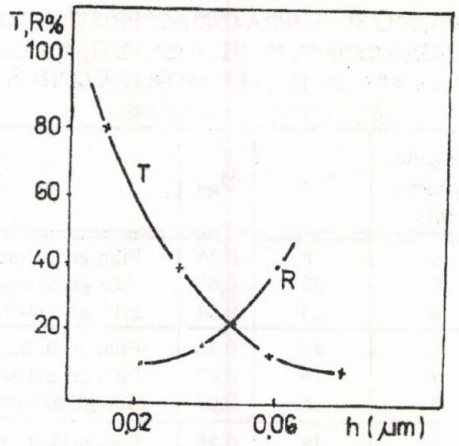


Fig. 3. Variația transmisiei în VIS și a reflexiei în NIR în funcție de grosimea stratului

Tabelul 2

DEPUNEREA STRATURILOR SUCCESIVE DE PbS($(PbNO_3)_2$ - 0,014 M; TIOUREE -0,058 M; NaOH - 0,156 M; H_2O_2 - 0,015 M; TEMPERATURA 25°C). T - TRANSMISIA LA $\lambda = 0,6$ μm. D_{opt} - DENSITATEA OPTICĂ LA $\lambda = 0,54$ μm

Proba	Timp, min	Nr. strat.	T %	D_{opt}	Observații
143 D	3x30	3			Pelicule uniforme, argintii, dar opace
144 D	2x30	2			
145 D	1x30	1			
146 D	3x20	3	2,5	1,7	Peliculă argintie în reflexie, maro în transparență
147 D	2x20	2	4,5	1,5	Peliculă argintie în reflexie, gri în transparență
148 D	1x20	1	10,5	1,3	Peliculă aurie în reflexie, bej în transparență
165 D	3x10	3	11,5	1,2	Peliculă albastră în reflexie, maro în transparență
166 D	2x10	2	18	0,9	Peliculă mov în reflexie, maro în transparență
163 D	1x10	1	21,5	0,7	Peliculă argintie în reflexie, gri în transparență

Influența grosimii suporturilor asupra proprietăților optice ale filmelor de PbS

S-a studiat influența suporturilor de sticlă de 3, 4, 6 mm grosime, precum și a sticlei float - cristal asupra filmelor de PbS depuse chimic (tabelul 3).

Datele experimentale relevă faptul că grosimea suportului nu are o influență semnificativă asupra transmisiei și densității optice. Nici reflexia în NIR nu suferă modificări, pentru probele menționate, ea situându-se la ≈ 15%. Același fenomen se constată și în cazul filmelor de CuS [11].

Depunerea filmelor de PbS din soluții conținând complexanți

Trietanolamina

Tabelul 4 însumează rezultatele experimentărilor obținute la utilizarea trietanolaminei (TEA) în băile de depunere a filmelor de PbS.

Odată cu creșterea cantității de TEA timpul de depunere crește datorită stabilității tot mai mari a complexului plumbului cu TEA. La cantități mai mari reacția nici nu pornește. Caracteristicile optice cele mai bune se obțin utilizând 0,02-0,04 M TEA. Se remarcă reflexia maximă - în NIR pentru filmele de PbS, proba 61 D - 42%.

Tabelul 3

INFLUENȚA GROSIMII SUPORTURILOR ASUPRA CARACTERISTICILOR OPTICE ALE FILMELOR DE PbS. ($Pb(NO_3)_2$ - 0,014 M; TIOUREE - 0,058 M; NaOH - 0,156 M; H_2O_2 - 0,015 M; TEMPERATURA 25°C; T - TRANSMISIA LA λ = 0,6 μm, D_{opt} - DENSITATEA OPTICĂ la λ - 0,54 μm

Proba	Grosimea suportului, mm	Timp de depunere, min	T, %	D_{opt}	Observații
180/3 D	3	6	48	0,35	Film gri în transparență, argintiu în reflexie
180/4 D	3	7	28	0,65	Film gri în transparență, argintiu în reflexie
180/5 D	3	8	25	0,64	Film gri în transparență, argintiu în reflexie
182/3 D	4	6	49	0,36	Film gri în transparență, argintiu în reflexie
182/4 D	4	7	26	0,67	Film gri în transparență, argintiu în reflexie
182/5 D	4	8	25	0,67	Film gri în transparență, , argintiu în reflexie
181/3 D	6	6	48	0,36	Film gri în transparență, argintiu în reflexie
181/4 D	6	7	28	0,63	Film gri în transparență, argintiu în reflexie
181/5 D	6	8	23	0,69	Film gri în transparență, argintiu în reflexie
184	2,5	8	25	0,65	Film gri în transparență, argintiu în reflexie

Tabelul 4

CONDIȚIILE DE LUCRU ȘI CARACTERISTICILE OPTICE ALE FILMELOR DE PbS REALIZATE ÎN PREZENȚA TEA ($Pb(NO_3)_2$ - 0,037 M; TIOUREE - 0,04 M; NaOH - 0,119 M) T - TRANSMISIA LA λ = 0,6 μm, D_{opt} - DENSITATEA OPTICĂ la λ - 0,54 μm, R_{max} - REFLEXIA ÎN NIR

Proba	TEA, M	Temperatura, °C	Timp de depunere, min	T, %	D_{opt}	R_{max}, %	h, μm	Observații
56 D	0,04	45	55	22	0,75	22,5	0,047	Film galben în transmisie auriu în reflexie.
58 D	0,04	45	60	13	1		0,062	
59 D	0,06	45	170					Film neuniform Reacția nu pornește
60 D	0,1	45	150					
61 D	0,02	45	20	17,5	0,89	42	0,055	Film galben în transmisie, auriu în reflexie
208/1 D	0,02	50	18	14,5	0,9		0,056	
208/2 D	0,02	50	18	15,5	0,87		0,056	
210/1 D	0,02	50	10	20	0,8		0,05	
210/2 D	0,02	50	10	20,2	0,79		0,049	Film galben în transmisie, auriu în reflexie
211/1 D	0,03	50	14	35,5	0,46			Film gri în transmisie, argintiu în reflexie

Etilendiamina

Condițiile de depunere a filmelor de PbS din băi conținând etilendiamină (En) sunt următoarele: $Pb(NO_3)_2$ 0,038 M; tiouree - 0,04 M; NaOH 0,119 M; En - 0,01 - 0,1 M; temperatura 45°C, timpul de depunere 4-7 min. Rezultă filme de PbS neuniforme, necorespunzătoare.

EDTA

În tabelul 5 sunt prezentate condițiile de obținere a filmelor de Pbs în prezența EDTA.

Lucrându-se cu cantități de EDTA între 0,1 - 0,2 M se obțin filme de PbS cu uniformitate corespunzătoare.

Tabelul 5

DEPUNEREA FILMELOR DE PbS ÎN PREZENȚA EDTA ($Pb(NO_3)_2$ - 0,038 M; TIOUREE - 0,04 M; NaOH - 0,019 M; TEMPERATURA 45°C)

Proba	EDTA	Timp de depunere, min	Observații
76 D	0,4	120	Reacția nu pornește
77 D	0,4	180	Reacția nu pornește
78 D	0,04	8	Peliculă neuniformă
80 D	0,2	7	Peliculă uniformă, argintie, în reflexie, galbenă în transparență
81 D	0,1	8	Peliculă aurie în reflexie, galbenă în transparență
82 D	0,3	7	Peliculă neuniformă

Tabelul 6

CONDIȚIILE DE OBȚINERE A FILMELOR DE PbS ÎN PREZENȚA CITRATULUI DE SODIU (CIT) ($Pb(NO_3)_2$ - 0,04 M; TIOUREE - 0,04 M; NaOH - 0,119 M; TEMPERATURA 45°C).
T - TRANSMISIA LA λ = 0,6 μm; D_{opt} - DENSITATEA OPTICĂ LA λ = 0,54 μm

Proba	Cit M	Timp de depunere, min	T, %	D_{opt}	Observații
87 D	0,4	26	28	0,55	Peliculă transparentă, cu reflexe argintii
88 D	0,6	31	29,5	0,5	Peliculă transparentă, cu reflexe argintii
89 D	0,8	30	86,5	0,1	Peliculă neuniformă
90 D	0,2	25	39	0,41	Peliculă neuniformă

Citrat de sodiu

S-a experimentat utilizarea citratului de sodiu (Cit) în baia de depunere chimică a filmelor de PbS, între 0,2-0,8 M, la o concentrație de Pb^{2+} 0,04 M. Datele sunt prezentate în tabelul 6.

Pelicule uniforme se obțin la cantități de citrat de sodiu cuprinse între 0,4-0,6 M.

Dintre complexanții experimentați se remarcă trietanolamina, în prezența căreia au fost depuse filmele cu cele mai bune calități optice.

Concluzii

În urma studiului întreprins rezultă următoarele:

1. Se obțin filme de PbS din soluții alcaline de $Pb(NO_3)_2$, toiuree cu sau fără complexant. Cele fără complexant conțin apă oxigenată.

2. Transmisia variază între 10-85%. Ea descrește cu creșterea timpului de depunere, a numărului de straturi depuse și a grosimii filmului.

3. Reflexia în NIR ajunge până la 45%, și ea crește cu creșterea parametrilor menționați mai sus. Aceasta valoare de 45% situează filmele de PbS pe primul loc între filmele de sulfuri metalice în ceea ce privește calitățile de control solar.

4. Grosimea de strat se situează între 0,01-0,06 μm.

5. Grosimea suporturilor (3, 4, 6 mm) nu influențează proprietățile optice ale filmelor.

6. Dintre complexanții experimentați TEA, En, EDTA și Cit cele mai bune rezultate s-au obținut cu TEA.

Bibliografie

1. NAȘCU, C., POP, I., IONESCU, V și VOMIR, V., Roum. Chem. Quart. Rev., în curs de publicare
2. POP, I., NAȘCU, C., VOMIR, V. și IONESCU, V., Rev. Roum. Chim., **39**, 1994, p. 31
3. NAȘCU, C., VOMIR, V., IONESCU, V. și POP, I., Rev. Roum. Chim., **40**, 1995, p. 127
4. NAȘCU, C., POP, I., IONESCU, V. și VOMIR, V., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia, **37**, 1992, p. 55
5. POP, I., IONESCU, V., VOMIR, V. și NAȘCU, C., Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia, în curs de publicare
6. POP, I., IONESCU, V., NAȘCU, C., VOMIR, V., GRECU, R. și INDREA, E., Thin Solid Films, în curs de publicare
7. NAȘCU, C., VOMIR, V., POP, I., IONESCU, V. și GRECU, R., Mater. Sci. Eng., B., în curs de publicare
8. POP, I., NAȘCU, C., IONESCU, V., INDREA, E. și BRATU, I., Semicond. Sci. Technol.
9. NAIR. P.K., NAIR, M.T.S., FERNANDEZ, A. și OCAMPO, M., J. Phys. D: Appl. Phys., **22**, 1989, p. 829
10. NAIR, M.T.S. și NAIR, P.K., Semicond. Sci. Technol., **4**, 1989, p. 191
11. NAȘCU, C. și VOMIR, V., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 8, 1997, p.696

Intrat în redacție: 5 VI 1996

TUDOR ROȘU
GRETA PĂTRINOIU
OVIDIU OPREA

Combinații complexe ale Ni(II) cu amide

C.Z.: 661.874

This paper presents the production and charactetization of some complex combination and Ni(II) with 2-oxo-pyrrolidone-acetamide ligands (P) and 3-(4-aminobenzene-sulphonamide)-5-methyloxazol (S).
The above mentioned complex combinations stereochemistry was assessed based on the resuts obtained from spectra, magnetic and conductometric determinations.

Amidele, având o capacitate foarte mare de a coordina diverși ioni metalici, sunt folosite cu succes în chimia coordinativă. Astfel, reactivitatea amidelor, relativ mare, este determinată prin efecte inductive și electromere ce condiționează o densitate electronică în jurul atomilor de oxigen și azot.

În literatura de specialitate sunt caracterizate combinații complexe de tipul NiL_6X_2(L=derivați ai benzamidelor, sulfonamidelor, acetamidelor; X=ClO_4^-).

În anul 1989 Borras J. și colaboratorii au sintetizat și caracterizat combinația complexă a Ni(II) de tipul $[NiL_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$, unde L=acetazol-amidă [1]. De asemenea, în lucrarea [2], Sabirov V. Kh. descrie obținerea și caracterizarea combinațiilor complexe ale Mn(II) și Zn(II) cu ligandul 2-oxo-pirolidonacetamida, iar în lucrarea [3], Shoukoy E.M. și colaboratorii au descris modul de determinare a constantelor de stabilitate pentru combinațiile complexe ale Cu(II), Ni(II), Co(II) și Zn(II) cu sulfametoxazolul.

Partea experimentală

Lucrarea descrie obținerea și caracterizarea în fază solidă a combinațiilor complexe ale Ni(II) cu 2-oxo-pirolidon-acetamida (P) și 3-(4-aminobenzen-sulfonamida)-5-metiloxazol (S).

Combinațiile complexe ale Ni(II) s-au obținut în urma refluxării soluțiilor etanolice, ce conțin ionul Ni^{2+} prevenit din $NiClO_4.6H_2O$, și liganzilor P, respectiv S, iar raportul molar Ni^{2+}/L a fost de 1/2.

În cazul combinației complexe a Ni^{2+} cu ligandul S s-a ajustat *p*H-ul alcalin cu soluție de NH_4OH. Refluxarea soluțiilor respective a durat aproximativ 8 h. După răcirea acestora s-au obținut precipitate de culoare verde deschis și respectiv violet.

Pentru caracterizarea combinațiilor complexe preparate s-au efectuat: analiza chimică elementară de C, N, H și Ni(II) (analizor Carlo-Erba spectrofotometru de absorbție atomică AAS_1-N); spectrele IR pe domeniul 4000-200 cm^{-1} (spectrofotometru Carl Zeiss Jena - Spekord M 80); spectrele electronice, obținute prin reflexie difuză (spectrofotometru VSU-2P, Car; Zeiss Jena); momentele magnetice (prin metoda Faraday) și conductibilitățile electrice în soluție de DMF.

Rezultate și discuții

Combinațiile complexe sintetizate sunt cristaline, colorate diferit, insolubile în apă și tetrahidrofuran.

Conf. dr. TUDOR ROȘU, Universitatea București, Facultatea de Chimie; chim GRETA PĂTRINOIU, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I. Murgulescu" București; ing. OVIDIU OPREA, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Tehnologie Chimică

Tabelul 1

ANALIZA CHIMICĂ ELEMENTARĂ A COMBINAȚIILOR COMPLEXE CU LIGANZII P ȘI S

Compusul	% C		% N		% H		% Ni	
	teoretic	practic	teoretic	practic	teoretic	practic	teoretic	practic
$[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$	23,45	22,58	9,12	8,96	4,56	3,95	9,60	10,19
$[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$	28,82	27,17	16,81	17,78	4,01	4,89	7,08	6,73

Tabelul 2

SPECTRELE IR ALE LIGANDULUI P ȘI ALE COMBINAȚIEI COMPLEXE $[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$

Ligand	$\nu(cm^{-1})$	Atribuire	Complex	$\nu(cm^{-1})$	Atribuire
$C_6H_{10}N_2O_2$	3350	$\upsilon_{asim}NH_2$	$[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$	3350	$\upsilon_{asim}NH_2$
	3280	$\upsilon_{sim}NH_2$		3280	$\upsilon_{sim}NH_2$
	-	-		3300-3180	$\upsilon_{H\text{-}OH}$
	1700	$\upsilon_{C=O}$ oxopirolidinic		-	-
	1655	$\upsilon_{C=O}$ "banda amidă I"		1655	$\upsilon_{C=O}$
	1400	$\upsilon_{C\text{-}N}$		1390	$\upsilon_{C\text{-}N}$
	-	-		1110	υClO_4^-
	-	-		625	υClO_4^-
	610	δNH_2		610	δNH_2
	-	-		425	$\upsilon_{Ni\text{-}O}$

În urma efectuării analizelor elementare s-a constatat că raportul de combinare Ni(II)/L=1/2, pentru ambele combinații complexe preparate.

Rezultatele analizei elementare de C,H,N și Ni(II) sunt prezentate în tabelul 1.

Pentru a se constata modul de coordinare a ionului metalic este necesar să se cunoască frecvențele de vibrație ale grupărilor cromofore implicate în fenomenul de complexare. Astfel, în tabelele 2 și 3 sunt redate frecvențele de vibrație ale acestor grupări implicate în procesul de coordinare.

Comparând spectrul IR al ligandului P și al combinației complexe $[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ se constată că benzile de absorbție specifice frecvențelor de vibrație $V_{C=O}$ (banda amidă I), υNH_2 (simetrică și asimetrică), precum și cea specifică frecvenței de deformare δNH_2 rămân practic nemodificate de unde rezultă faptul că ionul metalic Ni^{2+} nu se coordinează prin aceste grupări.

Banda de absorbție corespunzătoare frecvenței de vibrație $\upsilon_{C=O}$ pirolidinc situată la 1700 cm^{-1} în spectrul IR al ligandului nu se regăsește în spectrul IR al combinației complexe, sugerând coordinarea ionului de nichel la atomul de oxigen al grupării pirolidinice.

De asemenea, în spectrul IR al combinației complexe apar, în plus, benzile de la 1100 cm^{-1} și 625 cm^{-1} atribuite frecvenței de vibrație υClO_4^-, precum și la 425 cm^{-1} caracteristică frecvenței de vibrație $\upsilon_{Ni\text{-}O}$.

Benzile de absorbție caracteristice frecvențelor de vibrație ale ciclului isoxazolic [4] de la 1610 cm^{-1}, 1490 cm^{-1} și 1380 cm^{-1}, destul de intense, prezente în spectrul IR al ligandului sulfametoxazol, se regăsesc în spectrul IR al complexului său cu Ni(II), dar unele din ele sunt mult mai slabe în intensitate.

Tabelul 3

SPECTRELE IR ALE LIGANDULUI ȘI ALE COMBINAȚIEI COMPLEXE $[NiS_2HN_3)_4](ClO_4)_2$

Ligand	$\nu(cm^{-1})$	Atribuire	Complex	$\nu(cm^{-1})$	Atribuire
$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	3470	$\nu_{asim}NH$	$[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$	3410	ν_{asim},NH, $\upsilon(NH_3)$
	3380	$\nu_{sim}NH$		3375	ν_{sim},NH, $\upsilon(NH_3)$
	3300	ν_{S-N}		3340	ν_{S-N}
	1590	δNH_2		1590	δNH_2
	1610(fi)	$\nu_{ciclu\ isoxazolic}$		1600(s)	$\nu_{ciclu\ isoxazolic(C=N)}$
	1490(fi) 1460(fi)	$\nu_{ciclu\ isoxazolic}$		1490(fi) 1470(fi)	$\nu_{ciclu\ isoxazolic}$
	1380	$\nu_{ciclu\ isoxazolic}$		1400	$\nu_{ciclu\ isoxazolic}$
	1360 1300	$\nu_{asim}SO_2$		1270 1230	$\nu_{asim}SO_2$, $\delta(NH_3)$
	1150	$\nu_{sim}SO_2$		1100	$\nu_{sim}SO_2$, νClO_4^-
	910	ν_{S-N}		930	ν_{S-N}
				625	νClO_4^-
	-			325	ν_{Ni-N}

Astfel, banda de absorbție caracteristică frecvenței de vibrație $\upsilon_{C=N}$ (din ciclul isoxazolic), în spectrul IR al complexului, apare foarte mult micșorată în intensitate, sugerând coordinarea ionului metalic la atomul de azot isoxazolic. Banda de absorbție caracteristică frecvenței de întindere $\upsilon_{S=N}$ din spectrul ligandului rămâne practic nemodificată în spectrul IR al complexului, de unde rezultă că Ni(II) nu se coordinează prin atomul de azot amidic.

Dacă în spectrul IR al ligandului există un număr foarte mare de benzi, în spectrul complexului său, numărul benzilor se reduce considerabil, datorită suprapunerilor existente. Benzile de absorbție caracteristice frecvențelor de vibrație υ NH_3 și de întindere δ NH_3 [5] se suprapun în spectrul IR al complexului peste benzile caracteristice frecvențelor de vibrație υ_{asim} NH_4, υ_{sim} NH și respectiv υ SO_2. În spectrul complexului apar benzile de absorbție caracteristice frecvenței de vibrație υ ClO_4^- (la 1100 cm^{-1} și respectiv 625 cm^{-1}), banda de la 1100 cm^{-1} suprapunându-se peste banda caracteristică frecvenței de vibrație υ_{sim} SO_2. De asemenea, în spectrul IR al complexului, apare la 325 cm^{-1}, banda caracteristică frecvenței de vibrație υ_{Ni-N} [5].

În concluzie ionul de Ni^{2+} se coordinează în combinația complexă $[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$ prin atomul de azot isoxazolic al sulfametoxazolului și prin atomul de azot al celor patru molecule de amoniac.

Benzile corespunzătoare tranzițiilor electronice din spectrele electronice ale celor două combinații complexe și atribuirile acestora, pentru combinațiile complexe preparate sunt prezentate în tabelul 4.

După cum se constată din datele prezentate, pentru combinațiile complexe preparate apar benzi noi caracteristice, care indică formarea acestora. Atribuirea benzilor din spectrele electronice s-a făcut pe baza datelor prezentate în literatură [6, 7]. Astfel, pentru ambele combinații complexe apar benzi de intensitate mică, sub formă de umăr, corespunzătoare tranzițiilor interzise de spin: $^3A_2(F)$ - $^1T_{1g}(D)$ și $^3A_{2g}(F)$ - $^1E_g(D)$. Pentru combinațiile complexe $[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$, aceste tranziții apar la 22000 cm^{-1} și respectiv 12150 cm^{-1}, iar pentru combinația complexă $[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$ apar la 25940 cm^{-1} și 12050 cm^{-1}.

De asemenea, în cazul combinației complexe $[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ se observă că banda de absorbție de la 14200 cm^{-1} se scindează în două vârfuri cu maxime la 15200 cm^{-1} și 13800 cm^{-1}, ceea ce ar corespunde celor două subnivele ^3E_g și $^3A_{2g}(F)$ specifice unei geometrii tetragonale D_{4h}.

Tabelul 4

TRANZIȚIILE ELECTRONICE ȘI ATRIBUIRILE ACESTORA PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE $[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$ și $[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$

Compusul	υ (cm^{-1})	Atribuiri
$C_6H_{10}N_2O$	47750	$\pi \longrightarrow \pi^*$
$[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$	45248	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	25180 (υ_3)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$
	22000 (umăr)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(D)$ $^3B_{1g}(F) \longrightarrow {}^1B_{2g}(D)$
	14200 (υ_2)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$
	12150 (umăr)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^1E_g(D)$ $^3B_{1g}(F) \longrightarrow {}^1B_{1g}(D)$
	8930 (υ_1)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$
$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	42500	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	40000	$\pi \longrightarrow \pi^*$
	26880 (υ_3)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$
$[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$	25940 (umăr)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^1T_{1g}(D)$ $^3B_{1g}(F) \longrightarrow {}^1B_{2g}(D)$
	17690 (υ_2)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$
	12050 (umăr)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^1E_g(D)$ $^3B_{1g}(F) \longrightarrow {}^1B_{1g}(D)$
	11360 (υ_1)	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$

Parametrii câmpului cristalin calculați din datele experimentale sunt prezentați în tabelul 5

Tabelul 5

PARAMETRII CÂMPULUI CRISTALIN PENTRU COMBINAȚIILE COMPLEXE PREPARATE (cm^{-1})

Parametri	$[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$	$[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$
Dq	11360	8930
$\Delta\tau$	2935	2844
Δs	-511	-80
B	700	840
β	0,67	0,806

Natura parametrului β pentru combinația complexă $[NiP_2(H_2O)](ClO_4)_2$ indică un grad de covalență mai scăzut decât pentru combinația complexă $[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$, ceea ce este în concordanță și cu natura celor doi liganzi.

Valorile momentelor magnetice, la temperatura camerei, precum și valorile conductibilităților electrice în soluție de DMF, pentru ambele combinații complexe,sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

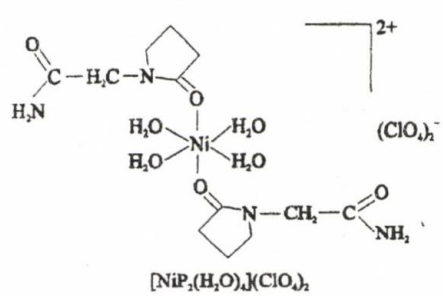
MOMENTELE MAGNETICE (MB) ȘI CONDUCTIBILITĂȚILE ELECTRICE ($\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$)

Compusul	μ_{eff} (MB)	$\sigma(\Omega^{-1}\ cm^2mol^{-1})$
$[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$	2,95	170,9
$[NiS_2(NH_3)_4](ClO_4)_2$	2,88	109,1

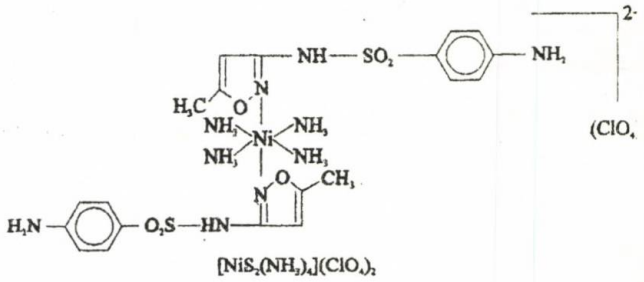
Valorile μ_{eff} indică o geometrie octaedrică distorsată, probabil axial, datorită interacțiilor diferite cu liganzii, iar valorile conductibilității electrice sugerează existența combinațiilor complexe preparate sub formă de electroliți de tipul 1:2.

Concluzii:

Corelând valorile experimentale obținute se apreciază că stereochimia combinațiilor complexe preparate aparțin grupului de simetrie D_{4h}(a, b).



a



b

După cum se observă, în combinația complexă $[NiP_2(H_2O)_4](ClO_4)_2$, ionul Ni^{2+} coordinează prin atomul de oxigen cetonic al grupării pirolidinice, ceea ce este în concordanță cu datele prezentate în lucrarea [2].

Această combinație complexă a fost obținută pornindu-se de la $Ni(ClO_4)_4.6H_2O$, iar în lucrarea [8], Sabirov V.Kh. a utilizat $Ni(NO_3)_2$ și a constatat că ionul Ni^{2+} coordinează la atomul de oxigen acetamidic, spre deosebire de concluziile de mai sus.

Deci natura anionului sării metalice poate influența locul de coordinare al ionului metalic.

Bibliografie

1. BORRAS, J., Inorg. Chim., **28**, 1989, p. 160
2. SABIROV, V.Kh. și PORAI,KOSHITS, M.A., Coord. Chem., **19**, nr. 1, 1993, p. 37, 81
3. SHOUKRY, E.M., SHOUKRY, M.M., KHALIL, M.M. și ELGHANDOUR, A.H.H., Monatshefte fur Chemie, **126**, 1995, p. 241
4. COLTHUP, B.N. și WIBERLEY, E.S., Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy-Academic Press, New York, 1975, p. 276
5. NAKAMOTO, K., Infrared Spectra of Organic and Coordination Compounds, 1964, p. 146
6. JORGENSEN, C.K., Advan. Chem, Phys., **5**, 1963, p. 33
7. DRAGO, R.S. și MEEK, D.W., Inorg. Chem., **1**, 1962, p. 285
8. SABIROV, W. Kh., Coord. Chim., **19**, nr. 8, 1993, p. 683

Intrat în redacție: 17 XII 1996

ROMULUS DIMA
RALUCA ISOPESCU
LUMINIȚA GÎJIU
IOANA URSEANU

Dimensionarea utilajelor de separare cu membrane

Permeație de gaze la presiune constantă

C.Z.: 66.022.621.928

This work analyses comparatively the analytic and numerical methods for membrane modules design used in the gaseous mixtures separation, at constant pressure.
It also presents considerations regarding the structure of the separation cascades with a view to choosing the most convenient configuration

În procesele de separare cu membrane, aplicate la scară industrială, sunt utilizate module plane, tubulare, spirale și hollow-fiber, fiecare dintre acestea prezentând avantaje specifice. Pentru permeația de gaze cel mai des folosite sunt modulele spirale și hollow-fiber (caracterizate prin compactitate mare) dat fiind faptul că fluxurile de masă sunt, în general, mici pentru membranele cu selectivitate mare. Performanțele utilajelor sunt determinate de modul de curgere a amestecului în raport cu permeatul (echicurent, contracurent, curent încrucișat), precum și de condițiile de amestecare din fiecare fază (modelate ca amestecare perfectă, curgere piston, amestecare axială).

Permeația de gaze având loc sub acțiunea unei diferențe de presiune, un factor care poate influența performanțele modulului este căderea de presiune care poate duce la reducerea treptată a forței motoare. Alți parametri, care determină caracteristicile separării și care pot fi luați în considerație în diferite cazuri de modelare a procesului, sunt: polarizarea concentrației componentului rejectat de membrană, efectul Joule - Thompson, variația presiunii permeatului și amestecarea radială a acestuia, variante de dispunere în trepte a membranelor în interiorul aceluiași utilaj (cascadă internă), compactarea membranei.

Modelele de dimensionare a utilajelor cu membrane, în general, sunt alcătuite dintr-un sistem de ecuații deduse din:

- relații de bilanț de materiale (și termic în cazul proceselor neizoterme);
- relații pentru fluxul de masă prin membrană;
- relații pentru fluxul de masă în exteriorul membranei (dacă se ia în considerație și fenomenul de polarizare a concentrației);
- relații pentru bilanțul de moment.

La acestea se adaugă condiții ce definesc caracteristicile constructive și de funcționare ale utilajului și unele ipoteze simplificatoare [1]. De foarte multe ori însă firmele producătoare manifestă reținere în a pune la dispoziție detaliile referitoare la caracteristicile interne ale modulelor, absolut necesare pentru dimensionare, astfel încât modelarea, vizând ca obiectiv principal stabilirea performanțelor de separare, este dificilă.

Scopul acestei lucrări este de a prezenta câteva variante de calcul al utilajelor de permeație de gaze, ce pot fi utilizate, datorită simplității lor, ca primă estimare a parametrilor de funcționare a acestora.

Conf. dr. ing. ROMULUS DIMA, ing RALUCA ISOPESCU, ing. LUMINIȚA GÎJIU, ing. IOANA URSEANU, Universitatea București. Facultatea de Chimie Industrială

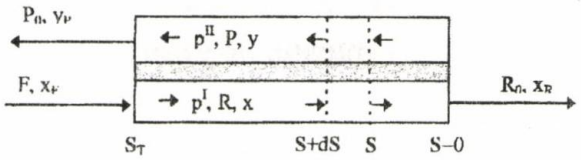


Fig. 1. Module de separare a amestecurilor gazoase cu circulație în contracurent

Modelul matematic

Soluționare analitică

Modelul matematic este caracterizat de un set de ecuații diferențiale care descriu variația parametrilor caracteristici de-a lungul membranei. Forma concretă de exprimare a acestor ecuații trebuie să fie convenabil stabilită pentru a permite soluționarea cât mai lesnicioasă a acestora.

Ecuațiile transportului amestecurilor binare gazoase prin membrane, în formă adimensională, considerând constante permeabilitățile componenților și neglijând căderea de presiune, la curgerea în contracurent a permeatului și rejectatului (fig. 1), au forma [2]:

$$\frac{dx}{dA} = \frac{(y-x)}{(y-x_R)} \cdot \{\alpha \cdot (x-r_p \cdot y) \cdot (1-x) - x \cdot [(1-x) - r_p \cdot (1-y)]\} \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dA} = \frac{(y-x)}{(y-x_R)} \cdot \{\alpha \cdot (x-r_p \cdot y) \cdot (1-y) - y \cdot [(1-x) - r_p \cdot (1-y)]\} \quad (2)$$

Aria adimensională A este definită în relația (3):

$$A = \left(\frac{P_B}{\delta_m}\right) \cdot \frac{p^I}{R} \cdot S \quad (3)$$

Condițiile la limită sunt, în punctul de alimentare a amestecului gazos:

$$A = A_m;\ S = S_m;\ x = x_F;\ R = F \quad (4)$$

și la ieșirea rejectatului din modul:

$$A = 0\ ;\ S = 0;\ x = x_R; P = 0;\ R = R_o \quad (5)$$

Ecuațiile de bilanț pentru componentul ce permează mai ușor, scrise pentru un contur ce conține punctul de alimentare și un punct arbitrar la care aria este S sunt prezentate în relațiile (6) și (7).

$$R = P + R_o \quad (6)$$

$$R.x = P.y + R_o.x_R \quad (7)$$

Această formulare a modelului matematic permite o soluționare analitică prin definirea mărimilor x și y prin câte un polinom ai cărui termeni de rang mai mare de trei se neglijează.

$$x = c_o + c_1 . A + c_2 . A^2 + c_3 . A^3 + ... \quad (8)$$

$$y = d_o + d_1 . A + d_2 . A^2 + d_3 . A^3 + ... \quad (9)$$

Înlocuind expresiile (8) și (9) în ecuațiile (1) și (2) și separând termenii funcție de puterile ariei adimensionale A se obțin opt ecuații algebrice din care rezultă coeficienții c_o - c_3 și d_o - d_3.

Valorile concentrațiilor componentului mai permeabil în rejectat și permeat, x_R și y_P, corespund

valorii A_m, calculată cu relația (3) în care $S = S_m$ și $R = R_o$ sau cu relația:

$$A_m = \frac{\{\left(\frac{P_B}{\delta_m}\right) \cdot (\frac{p^I}{F}) \cdot S_m\}}{(1-\theta)} \tag{10}$$

$$x_R = x_F - c_1 \cdot A_m - c_2 \cdot A_m^2 - c_3 \cdot A_m^3 \tag{11}$$

$$y_P = d_0 + d_1 \cdot A_m + d_2 \cdot A_m^2 + d_3 \cdot A_m^3 \tag{12}$$

Soluționarea numerică

Scrierea ecuațiilor modelului matematic sub forma variației debitului adimensional $\overline{F}$ și a ariei adimensionale $\overline{A}$ funcție de concentrația în rejectat duce la sistemul de ecuații [3].

$$\frac{d\overline{F}}{dx} = \frac{-\overline{F}}{x + \dfrac{\alpha}{(1-\alpha) + \dfrac{r_p - 1}{(x - r_p \cdot y)}}} = f_1(x, y, \overline{F}, \alpha, r_p) \tag{13}$$

$$\frac{d\overline{A}}{dx} = \frac{f_1(x, y, \overline{F}, \alpha, r_p)}{x - r_p \cdot y + [1 - x - r_p \cdot (1-y)]/\alpha} = f_2(x, y, \overline{F}, \alpha, r_p) \tag{14}$$

unde $\overline{F}$ și $\overline{A}$ sunt definite de relațiile (15):

$$\overline{F} = \frac{R}{R_o} \tag{15}$$

$$\overline{A} = \frac{A - A_m}{1-\theta} \tag{15 a}$$

Aria adimensională A se calculează din relația (16):

$$A = \left(\frac{P_A}{\delta_m}\right) \cdot \frac{p^I}{F} \cdot S \tag{16}$$

Ecuațiile (13) și (14) se integrează cu condițiile la limită:

$$\overline{A} = 0;\ \overline{F} = 1 \qquad \text{când } x = x_R \tag{17}$$

$$\overline{A} = -\frac{A_m}{1-\theta};\ \overline{F} = \frac{1}{1-\theta} \qquad \text{când } x = x_F \tag{18}$$

Concentrația permeatului în componentul pentru care membrana este mai selectivă, pentru $\overline{A} \neq 0$ și $\overline{A} = 0$, rezultă din relațiile (19), respectiv (20):

$$y = \frac{x_R - \overline{F} \cdot x}{1 - \overline{F}} \tag{19}$$

$$\frac{y_c}{1-y_c} = \alpha \cdot \frac{x_R - r_p \cdot y_c}{(1-x_R) - r_p \cdot (1-y_c)} \tag{20}$$

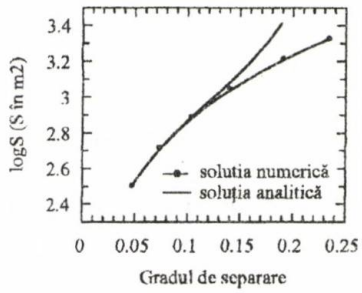


Fig. 2. Variația suprafeței membranei funcție de gradul de separare la circulația în contracurent

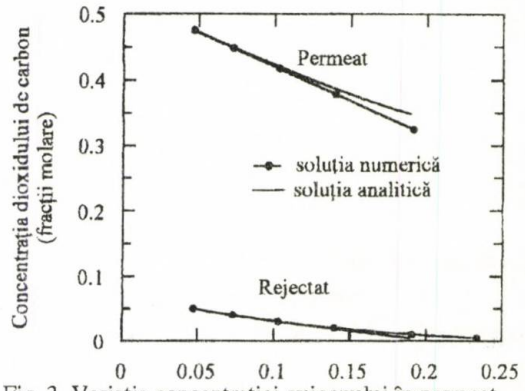


Fig. 3. Variația concentrației oxigenului în permeat și rejectat funcție de gradul de separare la circulația în echicurent

Rezultate și discuții

O treaptă de separare

Modelul matematic a fost soluționat în cele două variante, analitică și numerică, pentru un amestec binar CH_4-CO_2 utilizând următoarele date:

- concentrația CO_2 în amestecul de alimentare: $x_F = 0,07$;
- permeabilitatea metanului: $P_B = 1,9 \times 10^{-13}$ (Nm^3 . m) / (s . m^2 . atm);
- grosimea membranei: $\delta_m = 0,1 \times 10^{-6}$ m;
- debitul de alimentare: $F = 1$ Nm^3 / s;
- presiunea în compartimentul rejectatului: $p^I = 43,85$ atm;
- presiunea în compartimentul permeatului: $p^{II} = 1$ atm;
- factorul de separare: $\alpha = 18$;
- raportul presiunilor: $r_p = 0,0289$;
- concentrația CO_2 în rejectat (impusă): $x_R = 0,02$.

Rezultatele obținute sunt prezentate comparativ în figurile 2 și 3 care conțin variația ariei membranei S (în m^2) și a concentrației CO_2 în permeat și rejectat funcție de gradul de separare.

Pentru setul de date de proiectare precizat anterior, domeniul de variație al gradului de separare este limitat (valoarea maximă fiind de aproximativ $\theta = 0,227$). În aceste condiții concordanța dintre soluția analitică și numerică este foarte bună pentru valori mici ale gradului de separare. Soluția analitică prezintă avantajul unei durate de calcul mai reduse. În cazul impunerii unor valori mai mari ale gradului de separare este necesară verificarea celor două metode, dat fiind că, de regulă, metoda analitică supraestimează ariile de transfer necesare.

Cascade de separare

În multe cazuri pentru realizarea unei separări impuse, caracterizată de un factor de separare redus, utilizarea unei singure trepte este justificată din punct de vedere economic. Dacă însă capacitatea instalației este mai mare și/sau valoarea componenților amestecului este importantă sunt necesare cascade de separare cu recirculare, ce pot avea configurații diverse, dintre acestea urmând a fi aleasă varianta optimă care să asigure aria de transfer cea mai mică, consum de energie redus și grad de recuperare maxim pentru componentul util. Ca exemplu, în figura 4 se prezintă două variante de separare (dar nu singurele posibile) a aceluiași amestec [4].

În ambele configurații a fost impusă aceeași concentrație finală a CO_2 în rejectat ca și în cazul unei singure trepte ($x_R = 0,02$). Concentrația CO_2 în debitele de recirculare este egală cu cea a amestecului inițial ($x_F = 0,07$). S-a considerat că datorită căderii de presiune mici (comparativ cu presiunea de operare) presiunea în compartimentul rejectatului este aceeași ($p^I = 43,84$ atm). În ceea ce privește faza permeat din treapta 1 (varianta a) și treapta 2 (varianta b) aflată, după separare, la presiunea $p^{II} = 1$ atm, este necesară recomprimarea între trepte până la presiunea de operare p^I.

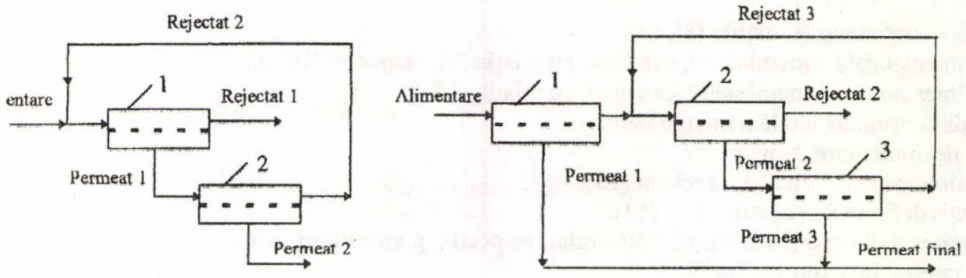


Fig. 4. Variante de instalații pentru permeație de gaze: a - cascadă în două trepte cu recirculare; b - cascadă în trei trepte cu recirculare

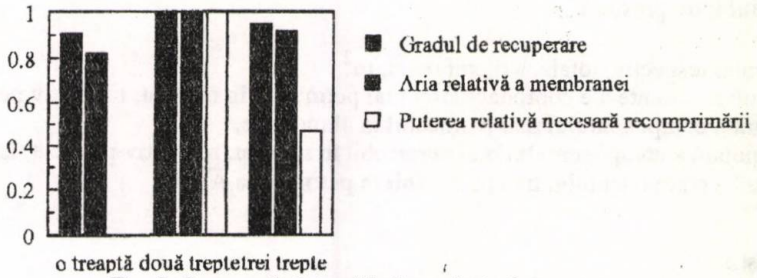


Fig. 5. Comparație între diferite variante de operare

În figura 5 se prezintă aria de transfer necesară, puterea necesară recomprimării și gradul de recuperare a CH_4 realizat pentru fiecare din cele două configurații ale cascadei, comparativ cu o singură treaptă de separare (ariile și puterea sunt prezentate ca valori relative, fiind raportate la aria de transfer necesară pentru cascada în două trepte, respectiv, la puterea necesară recomprimării în cazul cascadei în două trepte). Rezultatele sunt obținute prin rularea unui program Turbo Pascal, ce rezolvă analitic ecuațiile modelului matematic (relațiile 11-12).

Se remarcă faptul că pentru instalația în două trepte aria de transfer este mai mare decât în cazul utilizării unui singur modul, dar și gradul de recuperare a CH_4 este cu circa 10% mai mare. În același timp însă cascada în două trepte este mai neeconomică din punctul de vedere al consumului energetic mărit, rezultat din necesitatea recomprimării permeatului între trepte. În cazul utilizării cascadei în trei trepte aria de trasfer este comparabilă cu cea necesară în două trepte, dar pentru un grad de recuperare a CH_4 de aproximativ 95% consumul de energie este considerabil mai mic datorită debitului mai redus de gaz ce trebuie recomprimat.

Concluzii

Deși succesul aplicării separărilor prin permeație gazoasă depinde de obținerea unor membrane caracterizate concomitent de permeabilități și selectivități mari, aspectele inginerești referitoare la modelarea acestui proces sunt la fel de importante, în scopul dezvoltării unor algoritmi de dimensionare a modulelor și optimizării procesului. Soluționarea ecuațiilor modelelor este posibilă prin metode diferite. În lucrare sunt prezentate comparativ rezultatele obținute printr-o metodă analitică și una numerică pentru module cu cădere de presiune neglijabilă în fiecare din fazele obținute.

Prezentând avantajul unei durate de calcul mai reduse, metoda analitică este aplicabilă numai pentru grade de separare reduse, întrucât pentru valori mai mari ariile membranei calculate prin cele două metod diferă din ce în ce mai mult.

Utilitatea modulelor de dimensionare este ilustrată prin prezentarea comparativă a două variante de cascade de separare prin permeație gazoasă. Analiza rezultatelor privind ariile necesare ale membranelor, gradelor de recuperare și puterii consumate în proces permite alegerea celei mai avantajoase configurații a cascadei, exemplul de calcul prezentat fiind sugestiv din acest punct de vedere.

Lista de notații

c_o-c_3, d_o-d_3 - coeficienți (ecuațiile (8), (9);
A - aria adimensională a membranei, calculată cu relația (3), respectiv (16 a);
$\overline{A}$ - aria adimensională a membranei, calculată cu relația (15 a);
A_m- aria adimensională totală a membranei;
F - debitul de alimentare, Nm^3/s;
$\overline{F}$ - debit adimensional, calculat cu relația (15);
f_1, f_2 - funcții definite de ecuațiie (13), (14);
p^I, p^{II} - presiunea din compartimentul rejectatului, respectiv, permeatului, atm;
P - debitul curent de permeat, Nm^3/s;
P_o- debitul final de permeat, Nm^3/s;
P_A, P_B - permeabilitățile componenților (A - componentul mai permeabil), $(Nm^3.m) / (s.m^2.atm)$;
R - debitul curent de rejectat, Nm^3/s;
R_o - debitul final de rejectat, Nm^3/s;

$r_p = \frac{p^{II}}{p^I}$ - raportul între presiuni;

S, S_m - aria curentă, respectiv, totală, a membranei, m^2;
x, y - fracțiile molare curente ale componentului mai permeabil în rejectat, respectiv permeat;
x_F - fracția molară a componentului mai permeabil în alimentare,
x_R, y_P - fracția molară a componentului mai permeabil în rejectat, respectiv permeat, la ieșirea din modul
y_c - fracția molară a componentului mai permeabil în permeat, la $\overline{A} = 0$

Simboluri grecești:

$\alpha = \frac{P_A}{P_B}$ - selectivitatea membranei;

δ_m - grosimea membranei, m;

$\theta = \frac{P}{F}$ - gradul de separare.

Bibliografie

1.ANTONSON, C.R., GARDNER, R.J., KING, C.F., și KO, D. Y., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **16**, nr. 4, 1997, p. 463
2. BOUCIF, N., MAJUMDAR, S. și SIRKAR, K.K., Ind. Eng. Chem. Fundam., **25**, 1986, p. 217
3. HWANG, S.T. și KAMMERMEYER, T., Membranes in separations, John Wiley & Sons, New York, 1975
4. SPILLMAN, R. și GRACE, W.R., Chem. Eng. Prog., **85**, 1989, p. 41

Intrat în redacție: 18 II 1996

DUMITRU JIANU
ILIE SIMINICEANU
MARIN VÎLCEANU

Analiza exergetică a unei platforme industriale

C.Z.: 536.7

This paper stepped up from the exergetical analysis of a technology, to that of a group of technologies and then to that of an industrial platform (i.e. the chemical platform in Craiova). If the exergetic analysis results of a technology were used for its modenization, stepping up to the industrial platform exergetic analysis, the results can be used both to restructure it, or to work out its future strategy.

Conceptul de exergie, introdus de Rant în anul 1956 [1], a stat la baza analizei exergetice a proceselor termice. Exergia a fost definită ca fiind lucrul mecanic maxim ce se poate obține la aducerea sistemului prin procese reversibile, din starea inițială, în starea de echilibru restrâns cu mediul (mecanic și termic). Aceasta a fost de fapt componenta fizică a exergiei, care pentru un component *i* al sistemului, este dată de relația [2]:

$$e_{fi} = h_i - h_{io} - T_o (S_i - S_{io}) \tag{1}$$

Expresia exergiei fizice în cazul amestecului de gaze este dată de relație [3]:

$$e_{fi} = C_{pi} (T - T_o - T_o ln \frac{T}{T_o}) + RT_o ln \frac{P}{P_o} \tag{2}$$

După cum se poate observa, expresia exergiei fizice este suma a două componente, termică și mecanică:

$$e_f = e^{\Delta T} + e^{\Delta P} \tag{3}$$

Rezultatele bune obținute în domeniul termotehnicii au condus la extinderea metodei de analiză exergetică și la procesele chimice. În acest sens, au fost introduse concepte noi, ca: exergia chimică standard a unui element, exergia chimică standard a unei substanțe e^o_c, reacții de referință, substanțe de referință, mediu standard etc.

Exergia chimică a fost definită ca fiind lucrul mecanic maxim obținut la trecerea sistemului, prin procese chimice reversibile, din starea de echilibru restrâns, în starea de echilibru termodinamic (mecanic, termic și chimic) cu mediul. În aceste condiții relația (1) devine:

$$e_f = h_i - h_{io} - T_o (S_i - S_{io}) + \sum_i n_i (g_i - g_{io}) \tag{4}$$

Exergia chimică a unui component i, dintr-un amestec de gaze ideale este dată de relația:

$$e_{ci} = e^o_{ci} + RT \ ln \ a_i \tag{5}$$

Ing. DUMITRU JIANU, Centrul de Cercetări pentru Îngrășăminte Chimice, Craiova; prof. dr. ing. ILIE SIMINICEANU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială; dr. ing. MARIN VÎLCEANU, IPROCHIM, București

unde a_i este activitatea componentului *i*, care, în cazul amestecului de gaze ideale, este:

$$a_i = P_i = Px_i$$

Pentru procesele chimice continue, care dețin cea mai mare pondere în industria chimică, exergia fluxului de materiale cu debitele molare n_i, notate cu E, este dată de relația:

$$E = \sum_i n_i (e_{fi} + e_{ci}) \tag{6}$$

Pe baza fluxurilor de exergie se întocmesc bilanțurile exergetice și se determină eficiența exergetică sau randamentul exergetic cu ajutorul relației [4]:

$$\Psi = \frac{\sum_i E_{ies}}{\sum_i E_{int}} \times 100 \tag{7}$$

Eficiența exergetică reprezintă raportul dintre suma exergiilor ieșite din sistem și suma exergiilor intrate în sistem sub formă de materii prime și utilități.

În domeniul industriei chimice au fost analizate o parte din tehnologiile energo-intensive cu un grad mai ridicat de complexitate. Metodologia de calcul a constat în analizarea fiecărei faze a procesului tehnologic, eventual s-a determinat eficiența exergetică ψ_i, a fiecărei faze, iar în final s-a determinat eficiența exergetică a întregului flux tehnologic ψ ca produse de ψ_i. Rezultatele analizei permit localizarea și cuantificarea pierderilor de exergie în cadrul unui flux tehnologic, necesare modernizării tehnologiei respective.

De asemenea, pe baza indicatorului eficiența exergetică, pot fi comparate diferite tehnologii. Analizând exergetic tehnologiile de fabricare a acidului sulfuric [3, 10] și a amoniacului [5], a rezultat ca tehnologiile de fabricare a amoniacului prezintă un grad mai ridicat de optimizare din punct de vedere energetic, decât tehnologiile de fabricare a acidului sulfuric (ψ_{NH3}= 57,5% și ψ_{H2SO4}= 47,2%). Una din cauzele acestei diferențieri o constituie starea de agregare a materiilor prime folosite. Astfel, la arderea piritei, eficiența exergetică este de 69,8% [10], la arderea sulfului topit aceasta este de 75,9% [3], iar la reformarea gazelor naturale cu abur, eficiența exergetică este de 84,3% [5]. Această creștere se explică prin faptul că materiile prime în stare lichidă și gazoasă pot fi preîncălzite pe baza căldurii reziduale existente în instalațiile respective.

Întrucât, metodologia de calcul implică pe lângă un volum mare de calcule și cunoașterea amănunțită a tehnologiei respective, până în prezent s-au analizat un număr relativ mic de tehnologii. Plecând de la necesitatea găsirii unei metodologii de calcul mai simple, care să nu mai implice determinarea eficienței exergetice a fiecărei faze a fluxului tehnologic, Szargut în lucrarea [6], definește doi indicatori:

1. Consumul de exergie cumulat (CExC) pentru produsul j, definit ca raportul dintre suma exergiilor resurselor naturale necesare pentru fabricarea produsului j, și producția netă P_j:

$$r_j = \frac{E_j}{P_j} \tag{8}$$

2. Gradul de perfecționare cumulat (GPC) al produsului j, care exprimă depărtarea de limita termodinamică a procesului respectiv, este dat de relația:

$$\eta_{rj} = \frac{e_j}{r_j} \tag{9}$$

unde:

e_j reprezintă exergia specifică a produsului finit j.

Gradul de perfecționare cumulat este similar cu eficiența exergetică a fluxului tehnologic ψ, atunci când j=1, adică atunci când din proces rezultă doar un singur produs principal.

Expresia bilanțului consumului exergetic cumulat al resursei naturale k, pentru fabricarea unității

de produs de bază j, în etapa finală a procesului tehnologic este [6]:

$$r_{kj} + \sum_i r_{ki} f_{ij} = \sum_i r_{ki} a_{ij} + e_{kj} \quad (10)$$

unde:

r_{kj} este CExC parțial al resursei naturale k pe unitatea de produs j;

f_{ij}, a_{ij} - sunt coeficienții de producție auxiliară și consum ai produsului intermediar i pe unitatea de produs j, în etapa finală a procesului tehnologic;

e_{kj} - este consumul direct de exergie al resursei naturale k pe unitatea de produs j, în etapa finală a procesului tehnologic.

Analiza exergetică a îngrășămintelor chimice cu azot

Cele mai utilizate îngrășăminte chimice cu azot sunt azotatul de amoniu și ureea. În acest sens, au fost analizate exergetic complexele amoniac - uree și amoniac - acid azotic - azotat de amoniu. Pentru aceasta s-au folosit valorile eficienței amoniacului $\psi_{NH3} = 57,5\%$ [5] și ale acidului azotic $\psi_{HNO3} = 16\%$ [11], iar pentru uree și azotat de amoniu s-a calculat eficiența exergetică prin cea de a doua metodă. Pentru a determina exergia intrată în sistem prin materiile prime și utilitățile folosite la fabricarea produsului finit, s-au folosit consumurile specifice realizate la fabricarea acestora.

Din lucrarea [8] s-au folosit cosumurile specifice realizate de instalațiile de uree și azotat de amoniu din țara noastră și s-au determinat fluxurile de exergie intrate în sistem astfel:

- pentru materiile prime, fluxurile de exergie s-au determinat pe baza exergiilor chimice standard e^o_e din lucrarea [3].
- exergia energiei electrice s-a determinat ținând seama că 1000 kwh sunt echivalenți cu 0,356 t combustibil convențional (tcc), iar valorile exergiei s-au exprimat în MJ.
- exergia aburului s-a determinat cu relația [1]. Valorile entalpiilor și entropiilor corespunzătoare parametrilor aburului se găsesc tabelate în lucrarea [7], iar valorile obținute s-au exprimat de asemenea în MJ.
- exergia corespunzătoare apei recirculate s-a determinat plecând de la considerentul că 1000 m^3 apă recirculată sunt echivalenți cu 0,089 tcc. Fluxurile de exergie ieșite sub forma produselor finite din sistem, s-au calculat pentru câte o tonă de uree și respectiv azotat de amoniu, folosind exergiile chimice standard din lucrarea [3].

Cu aceste date s-a întocmit bilanțul exergetic pentru uree și azotat de amoniu (tabelul 1) și s-a determinat eficiența exergetică:

După cum se observă, eficiența exergetică la fabricarea ureei este mai mare decât la fabricarea azotatului de amoniu.

Tabelul 1

Uree	Azotat de amoniu
$E_{NH3} = 1.642,63$ MJ	$E_{NH3} = 4\,275,65$ MJ
$E_{CO2} = 352,45$ MJ	$E_{HNO3} = 579,68$ MJ
$E_{en.\ elect.} = 1\,564,73$ MJ	$E_{en.\ elect.} = 208,63$ MJ
$E_{abur.} = 1\,300,34$ MJ	$E_{abur.} = 376,875$ MJ
$E_{apa\ rec.} = 260,78$ MJ	$E_{apa\ rec.} = 88,66$ MJ
$E_{uree} = 11.559,67$ MJ	$E_{NH4NO3} = 3.750,25$ MJ
$\psi_{(NH2)2CO} = 76,4\%$	$\psi_{NH4NO3} = 67,8\%$

Având în vedere că atât ureea cât și azotatul de amoniu se obțin din aceeași materie primă - gazul metan, s-a determinat eficiența exergetică pentru cele două complexe, obținându-se:

$$\Psi_{NH_3 \rightarrow (NH_2)_2CO} = \Psi_{NH_3}\Psi_{(NH_2)_2CO} = 43,9 \quad \%$$

$$\Psi_{NH_3 \rightarrow NH_4NO_3} = \Psi_{NH_3}\Psi_{HNO_3}\Psi_{NH_4NO_3} = 6,2\ \%$$

Comparând eficiența exergetică a celor două produse, se observă decalajul foarte mare din punct de vedere energetic care există între acestea, datorat acidului azotic care are o eficiență exergetică scăzută (16%). Prin urmare, la dezavantajele cunoscute ale azotatului de amoniu comparativ cu ureea se mai adaugă și cel din punct de vedere energetic.

În urma acestor rezultate, se desprinde ideea fabricării unei cantități mai mari de uree în detrimentul azotatului de amoniu, având în vedere că aceste îngrășăminte au proprietăți fitonutritive apropiate. În acest sens, ar trebui atrase sursele de CO_2 fie din apropiere, fie de pe platformele de îngrășăminte chimice. Pentru aceasta trebuie separat CO_2 din amestecul de gaze printr-unul din procedeele cunoscute.

Comparând etapele fabricării azotatului de amoniu cu fabricarea ureei din CO_2, recuperat, practic comparația rămâne de făcut între instalația de fabricare a acidului azotic și instalația de separare a CO_2. În timp ce în instalația de HNO_3 se arde NH_3 (cu randament scăzut), se consumă platină și se elimină oxizii de azot în atmosferă, instalația de separare CO_2 folosește abur pentru regenerarea soluției absorbante, iar acesta din urmă se compune din substanțe uzuale (K_2CO_3, amine,inhibitori de coroziune). Dacă aburul necesar pentru regenerarea soluției absorbante s-ar produce la o termocentrală pe cărbune, este evident că între arderea amoniacului și consumul de platină, este de preferat alternativa producerii aburului în termocentrale și utilizarea unor absorbanți uzuali.

Pe de altă parte, nu peste multă vreme, unităților energetice li se va impune să capteze CO_2 din gazele arse, iar prin varianta propusă s-ar putea valorifica o parte din el.

Dacă amestecul gazos din care se separă CO_2 prezintă un conținut ridicat al acestuia, iar procedeul de separare realizează consumuri energetice scăzute, atunci scăderea eficienței exergetice la fabricarea ureei este nesemnificativă. În schimb, dacă sursa de CO_2 prezintă un conținut de CO_2 și o presiune scăzută (ca în cazul gazelor arse), atunci consumurile energetice vor fi ridicate. Din acest motiv, s-au luat în calcul consumuri energetice mai ridicate, și anume 150 Mj/kmol, și respectiv 300 Mj/kmol, obținându-se următoarele valori ale eficienței exergetice:

$\Psi_{(NH2)2CO} = 65,1\%$ $\qquad$ $\Psi''_{(NH2)2CO} = 56,7\%$

Cu aceste valori s-a recalculat eficiența exergetică a complexului amoniac-uree și s-au obținut valorile:

$\Psi_{NH3\rightarrow(NH2)2CO} = 37,40\%$ $\qquad$ $\Psi_{NH3\rightarrow(NH2)2CO} = 32,60\%$

Deși eficiența exergetică la fabricarea ureei din CO_2 recuperat scade, ea rămâne superioară celei corespunzătoare azotatului de amoniu (6,2%). Prin urmare soluția propusă este mai avantajoase din punct de vedere energetic și, în același timp, se elimină problema poluării cu oxizii de azot.

Analiza exergetică a derivaților acetilenei

Unul din cele mai răspândite procedee de fabricare a acetilenei îl constituie oxidarea parțială a gazelor naturale. Acetilena este un intermediar, din care se pot obține foarte mulți produși organici. În analiza efectuată ne-am oprit la produșii organici fabricați pe platforma de la Craiova: acetaldehida, acidul acetic, butanolul, acetatul de vinil și acetatul de butil.

De asemenea, pe platforma de la Craiova se mai produce metanol din gaze naturale, iar prin carbonilarea metanolului, folosind oxid de carbon separat din gazele reziduale de la fabricarea acetilenei, se produce acid acetic.

Tabelul 2

Materii prime și utilități	Consumuri specifice	Exergiile corespunzătoare [MJ]
Gaz metan	7250 Nm^3	269172
Oxigen	4100 Nm^3	27793
Amoniac	400 kg	7953
Azot	700 Nm^3	22,5
Energie electrică	2,55 Mwh	26668
Energie termică	4,947 Gcal	20703
Apa recirculată	1500 m^3	3911

Analiza exergetică a acestor produse chimice organice, s-a efectuat similar cu analiza îngrășămintelor chimice prezentată mai sus. Astfel, acetilena, intermediarul de bază al platformei, s-a analizat pe baza consumurilor specifice realizate de instalația de pe platforma de la Craiova. În tabelul 2 sunt redate consumurile specifice și fluxurile de exergie calculate similar cu cele de la îngrășămintele chimice. Astfel, exergia materiilor prime și utilităților intrate în instalație pentru o tonă de acetilenă este:

$$E_{int.} = 356\ 222,5\ Mj$$

Pe baza exergiei chimice standard [6], s-a calculat exergia corespunzătoare unei tone de acetilenă:

$$E_{C2H2} = 48\ 684,6\ Mj$$

Pe baza acestor date s-a determinat eficiența exergetică a instalației de acetilenă:

$$\Psi_{C2H2} = 13,7\ \%$$

Aceasta este cea mai scazută valoare a eficienței exergetice dintre tehnologiile analizate până în prezent.

Prin hidratarea acetilenei se obține acetaldehida; în tabelul 3 sunt redate consumurile specifice și exergiile corespunzătoare:

Tabelul 3

Materii prime și utilități	Consumuri specifice	Exergiile corespunzătoare [Mj]
Acetilenă	0,716 t	20598
Acid azotic	0,006 t	41,4
Energie electrică	0,12 Mwh	1255
Energie termică	2,097 Gcal	8776
Apă recirculată	181,5 m^3	473
Frig +5°C	0,201 Gcal	841

Tabelul 4

Materii prime și utilități	Consumuri specifice	Exergiile corespunzătoare [Mj]
Acetaldehidă	0,786 t	15239,2
Oxigen	260 Nm^3	1762,5
Energie electrică	0,069 Mwh	725,8
Energie termică	1,61 Gcal	6737,8
Apă recirculată	220 m^3	573,5
Frig + 5°C	0,093 Gcal	389

Tabelul 5

Materii prime și utilități	Consumuri specifice	Exergiile corespunzătoare [Mj]
Acetaldehidă	1,34 t	35427,8
Hidrogen	1398Nm^3	14885
Energie electrică	0,14 Mwh	1464
Energie termică	5,04 Gcal	21092
Frig + 5°C	0,203 Gcal	850
Frig -15°C	0,217 Gcal	908
Frig - 35°C	0,100 Gcal	418,5

Eficiența exergetică la fabricarea acetaldehidei, calculată pe baza datelor de bilanț este:

$$\Psi_{CH3CHO} = 82,7\ \%$$

În cazul acetaldehidei obținută din acetilenă, eficiența exergetică atinge cea mai mare valoare.
Prin oxidarea acetaldehidei se obține acidul acetic.
Consumurile specifice și exergiile corespunzătoare fabricării acidului acetic sunt redate în tabelul 4.
Pe baza acestora, s-a obținut pentru eficiența exergetică următoarea valoare:

$$\Psi_{CH3COOH} = 59,5\ \%$$

Tot din acetaldehidă se obține și butanolul, ale cărui consumuri specifice precum și exergiile corespunzătoare sunt redate în tabelul 5.
Eficiența exergetică la fabricarea butanolului este:

$$\Psi_{C4H9OH} = 44,5\ \%$$

În mod analog s-a determinat eficiența exergetică pentru acetatul de vinil și de butil, obținându-se aceeași valoare:

$$\Psi_{CH3COOCH=CH2} = \Psi_{CH3COOC4H9} = 48\ \%$$

Cu toate acestea, dacă se determină eficiența exergetică a întregului lanț de transformări, plecând de la acetilenă, se obține:

$$\Psi_{C2H2\text{—>}CH3COOCH=CH2} = \Psi_{C2H2} \cdot \Psi_{CH3CHO} \cdot \Psi_{CH3COOH} \cdot \Psi_{CH3COOCH=CH2} = 3,24\ \%$$

$$\Psi_{C2H2\text{—>}CH3COOC4H9=CH2} = \Psi_{C2H2} \cdot \Psi_{CH3CHO} \cdot \Psi_{C4H9OH} \cdot \Psi_{CH3COOC4H9} = 2,40\ \%$$

Valorile scăzute ale eficienței exergetice, atât în cazul acetatului de vinil, cât și în cazul acetatului

de butil, se explică prin valoarea scăzută a lui Ψ_{C2H2}. Toate acestea arată că în cazul acestor produse, trebuie folosit un intermediar care se obține cu o eficiență exergetică superioară acetilenei.

De asemenea, s-a analizat și celălalt intermediar al platformei, metanolul obținut tot din gaze naturale. Valoarea eficienței exergetice în cazul metanolului este:

$$\Psi_{CH3OH} = 44,25\ \%$$

O parte din metanolul fabricat se utilizează pe platformă pentru fabricarea acidului acetic, prin carbonilare la 700 atm (procedeul BASF) obținându-se următoarea valoare pentru eficiența exergetică:

$$\Psi_{CH3COOH} = 37,5\ \%$$

Comparând această valoare cu aceea a acidului acetic obținut din acetaldehidă (59,5 %), se observă că eficiența exergetică este inferioară, deoarece presiunea la care are loc carbonilarea metanolului este foarte mare Dacă se determină eficiența exergetică a celor două variante de fabricare a acidului acetic din acetilenă și din metanol, se obține:

$$\Psi_{C2H2\text{—>}CH3COOH} = \Psi_{C2H2} \cdot \Psi_{CH3CHO} \cdot \Psi_{CH3COOH} = 6,7\ \%$$

$$\Psi_{CH3OH\text{—>}CH3COOH} = \Psi_{CH3OH} \cdot \Psi_{CH3COOH} = 16,6\ \%$$

Rezultă că eficiența exergetică este mai mare în cazul acidului acetic obținut din metanol, deoarece între eficiența exergetică la fabricarea acetilenei și a metanolului este un mare decalaj (cu toate că eficiența exergetică la fabricarea acidului acetic din acetaldehidă este mai mare). Pentru creșterea eficienței exergetice trebuie schimbat intermediarul acetilenă cu un intermediar cu eficiență exergetică superioară, iar în cazul acidului acetic obținut prin carbonilare, trebuie adoptat procedeul de joasă presiune (procedeul Monsanto funcționează la 30 atm).

Cel mai apropiat intermediar ca structură chimică de acetilenă este etilena. Pentru a compara eficiența exergetică la fabricarea celor doi intermediari, s-a analizat un procedeu de fabricare a etilenei elaborat de firma Kobe Steel (Japonia) la nivel de pilot (capacitate de 1650 t/an), pentru care, în lucrarea [12] sunt redate toate consumurile specifice necesare efectuării analizei exergetice. Autorii procedeului revendică posibilitatea folosirii unei game largi de materii prime cum ar fi: gazele lichefiate, benzina, motorina, uleiuri grele și chiar țiței. Pentru efectuarea analizei exergetice, s-a considerat ca materie primă, o benzină cu capacitatea calorică de 11000 kcal/kg, obținându-se un amestec de etilenă-acetilenă (la raport 1:1). Astfel, eficiența exergetică a acestui procedeu este:

$$\Psi_{CH2=CH2} = 54\ \%$$

Chiar dacă eficiența exergetică a procedeelor convenționale de fabricare a etilenei vor fi mai scăzute (nu s-a calculat din lipsă de date de proiect), ea rămâne superioară acetilenei.

O altă comparație, care se poate face, este la obținerea acetatului de vinil din etilenă, respectiv oxid de etilenă și acid acetic. Utilizând consumurile specifice din lucrarea [13], s-a determinat eficiența exergetică:

$$\Psi_{CH3COOCH=CH2} = 62\ \%$$

care este superioară celei obținute din acetilenă (48%).

Concluzii

Rezultatele analizei exergetice a unei platforme chimice sunt redate în figura 1. După cum se poate observa, din cei trei intermediari ai platformei, amoniacul, metanolul și acetilena, primii doi intermediari prezintă o eficiență exergetică superioară acetilenei. Acest decalaj se regăsește și în prețul de cost foarte ridicat al derivaților acetilenei. Înlocuirea acetilenei cu etilena presupune, fie aducerea pe platformă a etilenei de pe o platformă petrochimică și realizarea unei instalații de acetaldehidă din etilenă, fie realizarea acesteia din urmă pe o platformă petrochimică, urmată de aducerea acetaldehidei pe platforma chimică.

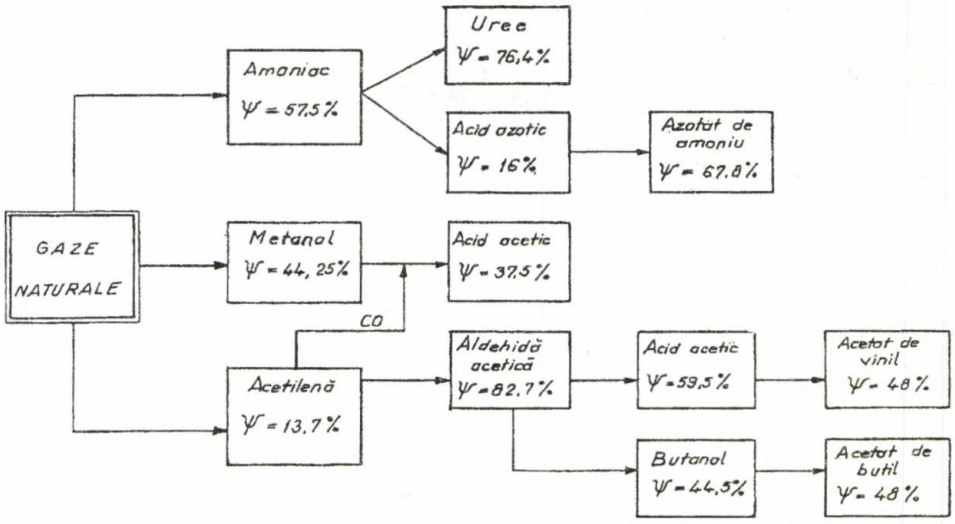


Fig. 1. Analiza exergetică a principalelor produse de la S.C. Doljchim SA. Craiova

In cazul îngrășămintelor chimice cu azot, creșterea producției de uree în detrimentul azotatului de amoniu se poate realiza prin atragerea surselor de CO_2 și este avantajos să se aplice pe platformele chimice unde există instalații de uree și amoniac aflate în conservare (de la instalația de amoniac se utilizează doar faza de absorbție a CO_2).

Se știe că analiza exergetică a unei tehnologii permite determinarea pierderilor de exergie, în vederea orientării eforturilor de modernizare către fazele procesului tehnologic care prezintă cele mai mari rezerve de perfecționare. Trecând la analiza exergetică a unui grup de instalații sau a unei platforme industriale, rezultatele obținute pot fi utilizate atât la restructurarea platformei, precum și la elaborarea strategiei acesteia. Din analiza efectuată, a rezultat că acetilena a intrat în competiție cu etilena și implicit baza de materii prime din care se obțin cei doi intermediari: gazele naturale și petrolul.Prin urmare, pentru fabricarea la scară industrială a compușilor organici, este mai eficient să se utilizeze petrolul ca materie primă. Întrucât rezervele de hidrocarburi sunt limitate, gazeificarea cărbunilor va fi una din alternativele posibile. Cel mai avantajoas ar fi ca gazeificarea să se realizeze la termocentralele aflate în vecinătatea platformelor chimice. Astfel, la termocentrale există cărbune măcinat și abur, iar pe platformele chimice instalații de oxigen. În acest fel s-ar realiza o integrare a celor două platforme, utilizând gazul de sinteză obținut prin gazeificarea cărbunilor la sinteza produșilor chimici, cum ar fi metanolul. Acesta constituie un intermediar care ar putea înlocui acetilena și în perspectivă etilena, precum și ca materie primă la fabricarea proteinelor pe bază de biotehnologii [15].

Se poate spune că din punct de vedere energetic, metoda de analiză exergetică, este o metodă științifică corectă și completă de analiză a unei tehnologii, a unui grup de tehnologii și a unei platforme industriale.

Bibliografie

1. RANT, Z., Forsch. Ing. Wes., **22**, nr. 1, 1956, p. 36
2. NERESCU, I. și RADCENCO, V., Analiza exergetică a proceselor termice, Ed. Tehnică, București, 1970
3. KOTAS, T.J., The exergy method af thermal plant analysis, Butterworths, Londra, 1985
4. SIMINICEANU, I., Memoriile Sect. Șt. Acad. Române, 1985, **8**, nr. 1, p. 153
5. SIMINICEANU, I., UNIDO Cons. Energy Seminar, București, 1986, p. 9
6. SZARGUT, J., MORRIS, D.R. și STEWARD, F.R., Exergy analysis of thermal, chemical and metalurgical process, Springer Verlag, Berlin, 1988
7. KUZMAN RAZNJEVIC, Tabele și diagrame termodinamice, Ed. Tehnică, București, 1978
8. CALISTRU C. ș.a., Tehnologia îngrășămintelor minerale, I, Ed. Tehnică, București, 1984
9. JIANU, D. și BICA, M., Rev. Chim. (București), **42**, nr. 4-5, 1991
10. JIANU, D., SIMINICEANU, I. și BICA, M., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 2, 1996, p. 160
11. RIEKERT, L., Chem. Eng. Sci., **29**, nr. 7, 1994, p. 36
12. VINTU, V., MIHAIL, R., MACRIS, V. și INĂNUȘ, Gh., Piroliza hidrocarburilor, Ed. Tehnică, București, 1980
13. SUCIU, C. Gh., Progrese în procesele de prelucrare a hidrocarburilor, Ed. Tehnică, București, 1985
14. MANEA, Gh., Gazeificarea cărbunelui, Ed. Tehnică, București, 1985
15. MOLDOVAN, I., Tehnologia resurselor energetice, I, Ed. Tehnică, București, 1985

Intrat în redacție: 2 X 1996

MARIA APOSTOLESCU
ȘTEFAN IVĂȘCAN
ELENA SIMION
NICOLAE APOSTOLESCU
EDUARD IOJOIU

Unele aspecte privind coroziunea sistemului apă de răcire/ alamă / aluminiu / hidrogen

C.Z.: 620.193.4

The corrosion processes in the system under study were investigated. The oxygen solved in the cooling water was found to be the main corrosive agent. A sacrifice heat exchanger was suggested for the anticorrosive protection of the system.

Pentru răcirea unor fluide lichide sau gazoase, de obicei, se utilizează apa provenită din diferite surse și cu diferite compoziții. De exemplu, pentru răcirea hidrogenului folosit în centrale termoelectrice, se utilizează apă prin intermediul unor schimbătoare de căldură țeavă în țeavă din alamă și aluminiu cu aripioare.

Deși intens utilizată ca agent de răcire, apa este mediu agresiv binecunoscut, datorită atât oxigenului, cât și a dioxidului de carbon dizolvate. Solubilitatea oxigenului în apă depinde de temperatura și concentrația de săruri: la t=10°C într-un litru de apă se dizolvă 22.37 cm^3 aer, respectiv 7.87 cm^3 oxigen [1].

Cele două metale neferoase folosite la confecționarea schimbătoarelor de căldură sunt alama și aluminiul. Alama este cunoscutul aliaj al cuprului cu zincul. Când proporția de zinc este de până la 38%, alamele sunt constituite dintr-o singură soluție solidă, faza α; peste acest procent, apare și faza β [2]. Alamele industriale cu conținut de zinc între 38 - 46% conțin ambele faze α și β, ceea ce determină comportarea lor chimică în diferite medii agresive. Tipul de coroziune frecvent întâlnit la alamele industriale, la contacul cu soluțiile apoase (soluții neutre, apa de mare etc.) este cunoscut sub numele de "dezincare".[3]

Aluminiul folosit la confecționarea schimbătoarelor de căldură, alături de alamă, prezintă din punct de vedere termodinamic o capacitate ridicată de reacție; datorită peliculei naturale de oxid de aluminiu, ce se formează spontan pe suprafața sa, el devine rezistent față de unele medii agresive, în special în atmosferă.

În exploatarea industrială a acestor sisteme de răcire, în cadrul centralelor termoenergetice, după circa două luni de funcționare, s-au constatat deteriorări prin coroziune ale țevilor din alamă și aluminiu, care au pus în pericol întregul sistem de răcire.

În prezenta lucrare se urmărește punerea în evidență a cauzelor care au dus la degradarea prin coroziune a celor două metale componente ale schimbătoarelor de căldură.

De asemenea, se discută și unele soluții de protecție anticorozivă posibil de aplicat la scară industrială.

Pentru realizarea scopului urmărit, s-au utilizat unele date fizico-chimice preluate din literatură [4] și date furnizate de analiza chimică a produșilor de coroziune prelevați de pe suprafața țevilor corodate.

Partea experimentală

Sistemul de coroziune analizat: H_2O / alamă / aluminiu / H_2, prezentat schematic în figura 1, se caracterizează prin: apa de răcire are temperatura 15 - 20°C și regim de curgere turbulent; țeava de alamă are compoziția 61.82% Cu, 0.49% Sb, restul este zinc; țeava din aluminiu are compoziția 98,7% Al; hidrogenul gazos (99.4% H_2).

Prof.dr.ing. MARIA APOSTOLESCU, prof.dr.ing. ȘTEFAN IVAȘCAN, ing. NICOLAE APOSTOLESCU, ing. EDUARD IOJOIU,Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială;
ing. ELENA SIMION, Electrocentrale Suceava

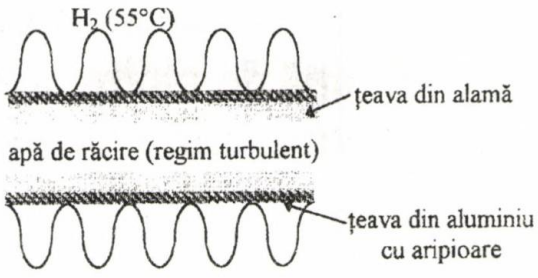


Fig. 1. Reprezentarea schematică a sistemului de coroziune
apă / alamă / aluminiu / hidrogen

După o perioadă de funcționare (1 - 10 luni) s-au constat deteriorări ale sistemului de răcire prin depistarea hidrogenului gazos pe traseul apei de răcire. Din fotografiile din figurile 2 - 5, se poate urmări apariția și evoluția procesului de coroziune, iar în tabelul 1 se prezintă compoziția produșilor de coroziune colectați de pe țevile corodate: proba 1 (de pe alamă), închisă la culoare, conține granule mici gri-negre, granule mai mari albe-translucide și fragmente mici și subțiri de cupru metalic; proba 2 (de pe aluminiu) alb-gri.

Analiza procesului de coroziune

Reacția chimică a multor metale cu apa (cu oxigen dizolvat) este posibilă din punct de vedere termodinamic ($\Delta G_R < 0$) [4] și duce la formarea de oxizi și hidroxizi. Pentru metalele din sistemul cercetat, datele sunt prezentate în tabelul 2.

Hidroxizii rezultați sunt insolubili. În funcție de produsul lor de solubilitate vor acoperi total sau parțial suprafețele metalice sub formă de pelicule cu caracter protector.

Coroziunea sistemului cercetat nu poate fi apreciată după cantitatea de oxigen consumată, deoarece acesta se reface permanent, regimul de curgere fiind turbulent [5]. Prin acest regim de curgere se antrenează diverse particule materiale solide de dimensiuni mici și foarte mici, ce pot fi reținute pe suprafața metalică în zone (puncte) cu defecte, defecte provenite din tratamentele mecanice, termice etc.

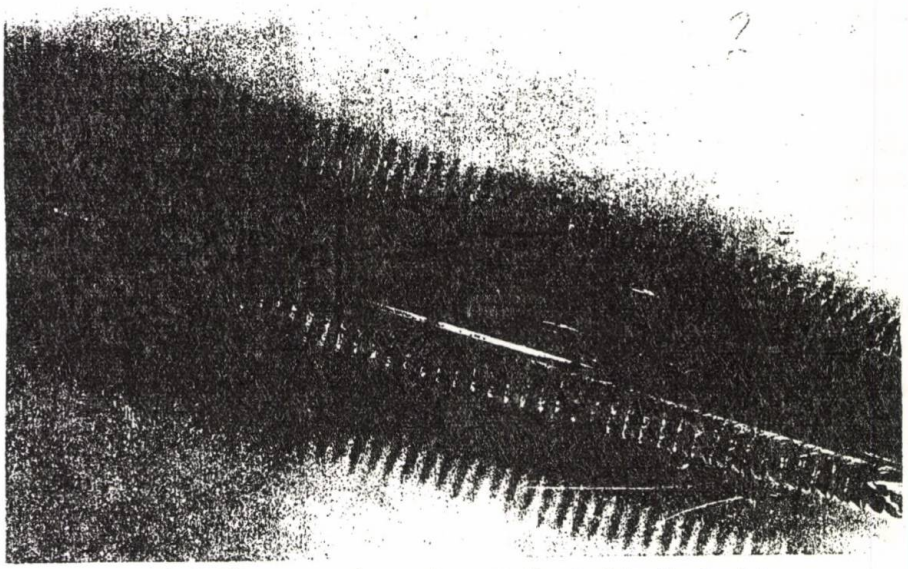


Fig. 2. Distrugerea prin coroziune a tevilor de răcire din aluminiu
(cu aripioare) și alamă

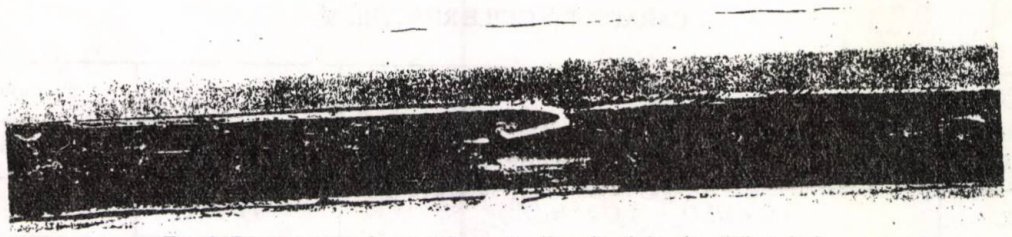


Fig. 3. Distrugerea prin coroziune a țevilor aluminiu-alamă (interior)

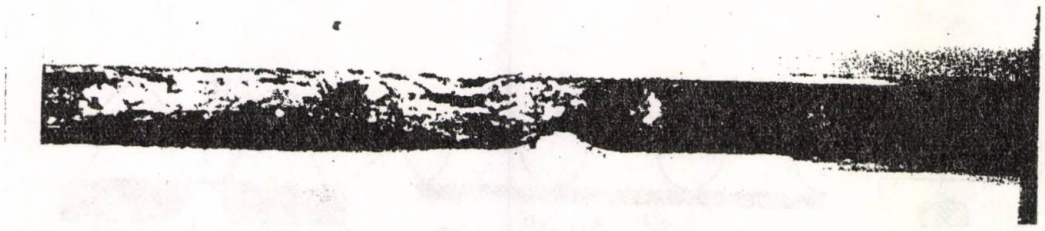


Fig. 4. Corodarea țevilor de răcire (aluminiu-alamă) și formarea produșilor de coroziune, care deformează metalul

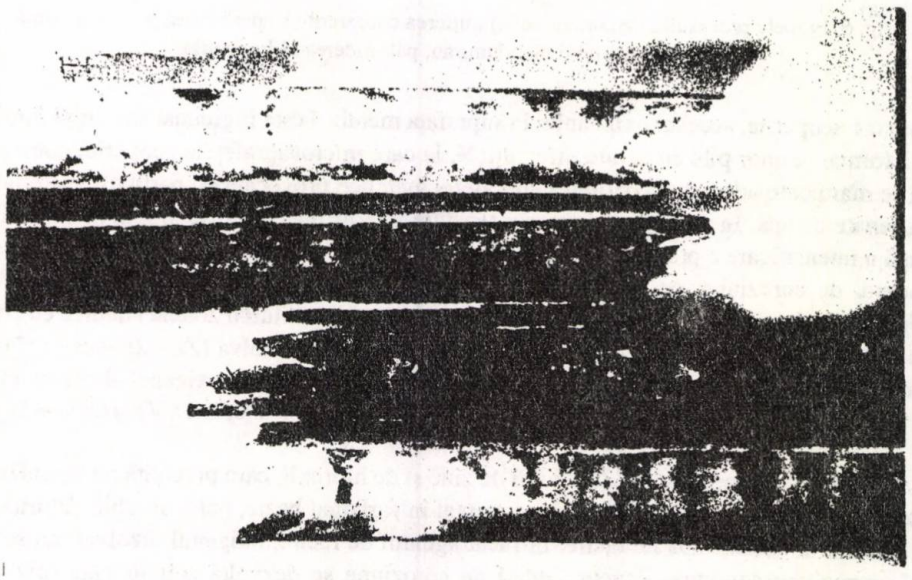


Fig. 5. Aspectrul țevilor de aluminiu corodate (sus și jos) și al țevilor de alamă (mijloc); prezența produșilor de coroziune

Tabelul 1

Nr. crt.	Conținut, %	Proba 1	Proba 2	Nr. crt.	Conținut, %	Proba 1	Proba 2
1.	Insolubile:			4.	Cupru (total)	5,44	4,10
	-HCl concentrat	7,26	4,76	5.	Zn^{2+}	15,12	11,62
	- apă regală	5,21	3,66	6.	Al^{3+}	15,241	17,508
2.	Reziduu la calcinare, 1000°C	59,26	57,55	7.	Fe^{3+}	0,270	0,210
3.	CO_2 (total)	4,98	5,27	8.	Ca^{2+}	0,87	1,09
				9.	Mg^{2+}	0,172	0,162

Tabelul 2

CARACTERISTICILE REACȚIILOR

Nr. crt.	Reacția chimică	ΔG_R°, Kj	Ps, mol/l
1.	$2Al + 3/2\ O_2 + 3H_2O = 2Al(OH)_3$	-778,2	$0,9*10^{-34}$
2.	$Cu + 1/2\ O_2 + H_2O = Cu(OH)_2$	-118,4	$5,6*10^{-20}$
3.	$Zn + 1/2\ O_2 + H_2O = Zn(OH)_2$	-313,8	$1,5*10^{-17}$

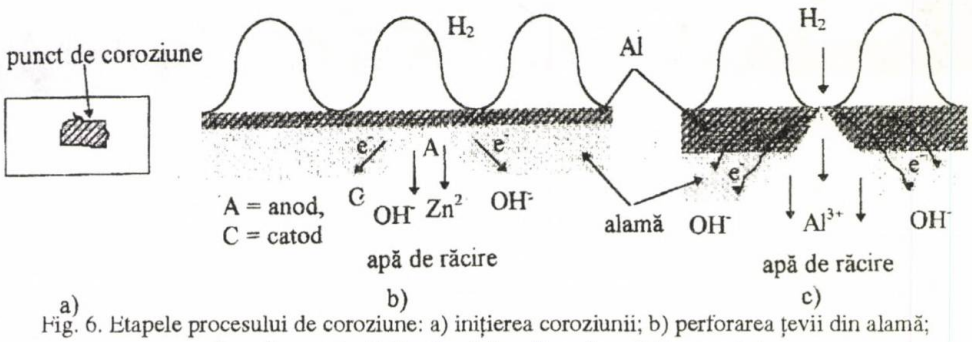


Fig. 6. Etapele procesului de coroziune: a) inițierea coroziunii; b) perforarea țevii din alamă; c) perforarea țevii din aluminiu, pătrunderea hidrogenului

În aceste puncte acoperite, accesul oxigenului la suprafața metalică este îngreunat sau chiar limitat, ceea ce favorizează formarea unor pile cu aerare diferențială, la care microsuprafețele acoperite constituie anozii. La aceasta se mai poate adăuga și eroziunea suprafeței metalice provocată de particule materiale (nisip în special) antrenate de apă. În zonele erodate apar tensiuni interne, care măresc gradul de instabilitate, ceea ce determină o intensificare a procesului de coroziune [6].

Procesul de coroziune, ce se desfășoară pe suprafața alamei, constă, în esență, în "dezincarea" acesteia. Fazele mai bogate în zinc (α și β) din structura alamei constituind zonele anodice cu potențiale de electrod mai negative (ε = -0, 76 V), ca și zonele slab aerate, se vor dizolva ($Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+}$), în timp ce pe suprafața catozilor (zonele puternic aerate sau mai bogate în cupru) oxigenul dizolvat în apă se va reduce, potențialul de electrod al reacției fiind mai electropozitiv (ε = + 0,8827 V): $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2\ HO^-$.

Produșii de coroziune rezultați sunt ionii de zinc și de hidroxil, care precipită pe suprafața metalică, ca hidroxid de zinc. Acesta se poate transforma treptat în carbonat bazic, puțin solubil, datorită dioxidului de carbon prezent în aceeași apă de răcire. Întrucât agentul de răcire, oxigenul dizolvat, nu se epuizează, procesul de coroziune continuă. Punctul inițial de coroziune se dezvoltă atât în plan orizontal, cât și vertical, până la perforarea conductei de alamă (fig. 6).

Alături de oxidarea zincului din structura alamei este posibilă și oxidarea cuprului ε = + 0,34 V) $Cu - 2e^- Cu^{2+}$ cu participarea oxigenului prin aceeași reacție catodică. Viteza acestei reacții este puțin semnificativă, micile cantități de ioni de cupru, depistați în urma analizei, reprezentând o dovadă în acest sens (tabelul 1).

Perforarea peretului de alamă creează posibilitatea unui contact direct între apa de răcire și țeava din aluminiu și implicit a condițiilor de formare a unei pile de tipul:

alamă + produși de coroziune / apă de răcire / aluminiu / hidrogen

Aluminiul (ε = 1,66 V), reprezentând anodul, se va oxida ($2Al - 6e^- \rightarrow 2Al^{3+}$), iar catodul îl reprezintă alama acoperită cu produși de coroziune, pe care va avea loc reacția de reducere a oxigenului din apă ($3/2O_2 + H_2O + 6e^- \rightarrow 6\ HO^-$). La atingerea produsului de solubilitate va precipita hidroxidul de aluminiu (tabelul 1). Deoarece, în acest caz apa de răcire are mai puține posibilități de antrenare a produșilor de coroziune formați, aceștia se vor acumula la limita de separare a celor două metale sub forma unor "umflături". Formarea și creșterea umflăturilor este rezultatul unui proces de cristalizare a produșilor

de coroziune sub formă de cristalo-hidrați, proces însoțit de o creștere de volum, ce provoacă apariția unor tensiuni. Acestea vor produce deformări ale țevii de aluminiu și, în urma continuării procesului de coroziune, țeava se va perfora. Perforarea peretelui din aluminiu va permite pătrunderea hidrogenului gazos în apa de răcire, dar și invers, ceea ce va crea condiții prielnice producerii unei explozii.

Cele prezentate indică faptul că oxigenul dizolvat în apă este principalul agent corosiv, care participă atât la reacția de oxidare a zincului, cât și a aluminiului.

Ca urmare, posibilitatea micșorării procesului de coroziune a schimbătoarelor de căldură cercetate constă în eliminarea cât mai avansată a oxigenului din apă, folosind în acest scop metode cunoscute, simple sau combinate, fizice sau chimice. În afara acestora s-a propus utilizarea unui schimbător de căldură suplimentar (de sacrificiu). Acesta elimină aproape în totalitate coroziunea circuitului principal de răcire și, în același timp, este ușor de exploatat.

Concluzii

1. În urma analizei proceselor de coroziune din sistemul cercetat s-a stabilit că principalul agent corosiv îl reprezintă oxigenul dizolvat în apa de răcire.

2. Compoziția chimică a produșilor prelevați de pe țevile schimbătorului de căldură confirmă etapele coroziunii.

3. În vederea protecției anticorosive a sistemului cercetat se propune, pe lângă metodele fizice și chimice cunoscute, utilizarea unui schimbător de căldură de sacrificiu.

Bibliografie

1. EFFERZ, P.H. și FICHTE,W., Maschineschaden, **49**, nr. 4, 1976, p. 163
2. CEAUȘESCU,D., Analiza chimică a apei, Ed. Facla, 1978
3. * * * Contract de cercetare 10506 / 1995, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași
4. * * * Manualul inginerului chimist, II, 1951
5. FELLER, H., Zert fur Mettalkunde, **18**, nr.12, 1967, p. 875
6. ANGENENA, F., Kraftwerkstechnuk, **61**, nr. 7, 1981, p. 561

Intrat în redacție : 17 XII 1996

ANUNȚ IMPORTANT !

Colaboratorii noștri sunt așteptați
pentru reînnoirea abonamentelor
*pe anul **1998***
*la **REVISTA DE CHIMIE***

Mulțumim pentru colaborare

ANDREI F. DĂNEȚ
MIHAELA BADEA
SILVIU JIPA

Determinarea etanolului folosind analiza prin injectare în flux cu detecție prin chemiluminescență

C.Z.: 661.722

A highly sensitive flow injection system was developed for ethanol determination in beer sample. The system is based on the oxidation of ethanol in the presence of alcohol oxidase(AOD). The concentration of the hydrogen peroxide produced was determined by luminol chemiluminescence. The determination range was 0.01-0.1%(v/v). The throughput was 30 samples per hour. From the tested substances, only L-cysteine generated a signal comparable with that of ethanol, but this interference can be completely avoided by prior complexing with Cu^{2+} ions. For lower concentrations of ethanol we used stopping-flow method.

Etanolul este una din substanțele frecvent analizate în industria alimentară. Metodele standardizate de dozare cum ar fi cele bazate pe distilare sau metodele gaz-cromatografice sunt laborioase și necesită mult timp pentru analiză. Din acest motiv au fost efectuate numeroase studii pentru automatizarea determinărilor de etanol folosind tehnici de analiză prin injectare în flux. Unele dintre metodele de analiză prin injectare în flux (FIA) propuse, nu utilizează enzime [1-3], dar cele mai multe se bazează pe folosirea, fie a alcooloxidazei [4-8], fie alcool dehidrogenazei [9-14]. Metodele neenzimatice de analiză sunt relativ nespecifice comparativ cu cele enzimatice. Metodele bazate pe utilizarea alcooloxidazei folosesc în cele mai multe cazuri detecția amperometrică a apei oxigenate formate.

În această lucrare este propus un studiu al determinării folosind alcooloxidaza și detecția prin chemiluminescență a apei oxigenate. S-a ales această metodă de detecție deoarece conform datelor din literatură [15] ea este caracterizată printr-o înaltă sensibilitate.

Partea experimentală

Materiale și aparate

-alcooloxidaza (AO) (EC.1.1.3.13), purificată, cu o activitate de 7,29U/mL(1U=1μMH_2O_2/min/mL). Enzima a fost extrasă din drojdia metilotrofă *Hansenula polymorpha* și purificată în cadrul secției de Biotehnologie din ICECHIM - București;

- luminol(5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindiona)(*Fluka*) 1mM în soluție de carbonat de sodiu 0,1M;
- fericianura de potasiu (*Merck*) 20 mM în apă distilată.
- fosfat disodic *(Reactivul)* 0,1M utilizat ca flux purtător în care este injectată proba de analizat.
- etanol absolut, din care sunt realizate soluții apoase cu concentrații cuprinse între domeniul 0,001 - 0,1%(v/v);
- aminoacizi: glicină, L-prolină, L-tirozină, D,L-serină, L-cisteină, L-treonină;
- glucoză, uree;
- acetat de cupru, sulfat de zinc, acetat de plumb, acetat de mangan, sulfat de cupru.

Prof.dr.chim. ANDREI DĂNEȚ, Universitatea București, Facultatea de Chimie; biochim.. MIHAELA BADEA, ICECHIM, București; dr. chim. . SILVIU JIPA, ICPE, București

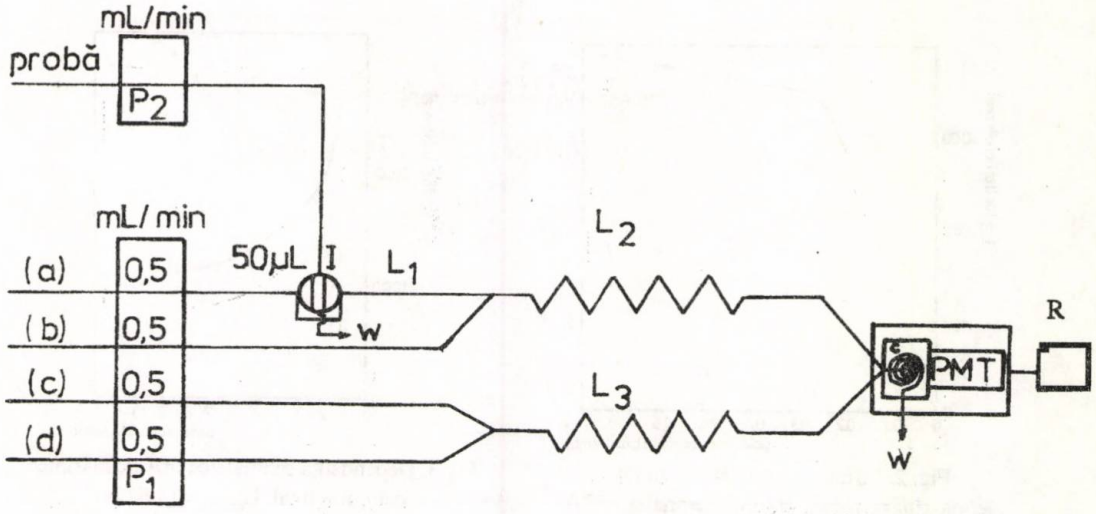


Fig. 1. Montajul de analiză în flux optimizat pentru determinarea etanolului
P_1 și P_2 - pompe peristaltice; I - valva de injectare; L_1, L_2 și L_3 - spirale de amestecare de 40, 200 și 130 cm lungime; C - celula de detecție în flux; PMT- tub fotomultiplicator; R - înregistrator; W - reziduuri; a) flux purtător de fosfat disodic 0,1M; b) - soluție de alcool oxidază; c) - luminol 1,0mM în soluție de carbonat de sodiu 0,1M; d) - fericianura de potasiu 20 mM

Toți reactivii utilizați au fost de puritate analitică iar pentru prepararea soluțiilor s-a utilizat apă bidistalată.

În figura 1 este prezentat montajul de analiză cu injectare în flux utilizat. Acesta este alcătuit din două pompe peristaltice, o valvă de injectare, un detector de chemiluminescență, un înregistrator și tuburi din teflon cu diametrul interior de 0,8 mm prin care circulă fluxurile de lichid. Cele patru fluxuri și anume: fluxul purtător, cel al soluției enzimatice și cele două ale reactivilor, sunt realizate cu ajutorul pompei P_1 cu patru canale (IAUC-București). Pentru umplerea buclei de injectare cu soluția probei de analizat s-a folosit pompa P_2 monocanal. Volumul buclei de injectare este de 50µL, pentru injectare utilizându-se o valvă cu 6 căi, tip Rheodyne, model 5051.

Fluxul purtător, în care este injectată proba de etanol, converge cu fluxul soluției enzimatice la o distanță L_1 după valva de injectare. Reacția enzimatică cu generarea peroxidului de hidrogen are loc în spirala de reacție L_2. Fluxurile de luminol și fericianură de potasiu se întâlnesc și se amestecă în spirala de amestecare L_3, fluxul rezultat întâlnindu-se cu cel în care a avut loc reacția enzimatică, chiar la intrarea în celula de detecție în flux. Pentru a detecta radiația de chemiluminescență emisă, a fost construită o celulă în formă de spirală, dintr-un tub de teflon cu d.i.=0,8mm și lungimea de 50 cm. Celula de flux a fost montată direct în fața tubului fotomultiplicator al chemiluminometrului (ICPE-București).Semnalele obținute au fost înregistrate cu înregistrator Eldim 621.02(Germania). S-a lucrat la temperatura de 19+2°C.

Mod de lucru recomandat

În montajul de analiză în flux cu parametrii de lucru optimizați, lungimile L_1, L_2 și L_3 sunt de 40,200 și 130 cm. Se lucrează la debite egale ale fluxurilor și anume de 0,5mL/min. Volumul probei injectate este de 50µL. Soluția de alcooloxidază are o activitate enzimatică de 0,144 U/mL(diluție 1/50 cu apa bidistilată a preparatului enzimatic inițial) concentrațiile soluțiilor de fosfat disodic, luminol și fericianură de potasiu sunt cele prezentate în subcapitolul precedent. În toate cazurile intensitățile radiațiilor de chemiluminescență sunt exprimate în unități arbitrare și reprezintă diferența dintre valoarea măsurată și intensitatea chemiluminescenței dată de fond, care are o valoare mică. Se recomandă ca, pentru fiecare probă, să se facă cel puțin trei determinări.

Rezultate și discuții

Pentru a optimiza parametrii de lucru s-au studiat: influența activității alcooloxidazei, a debitului, a volumului de probă injectată și a concentrațiilor soluțiilor de luminol și fericianură de potasiu.

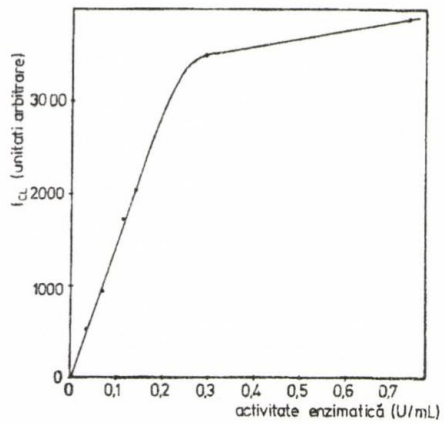


Fig. 2. Influența activității enzimei alcooloxidaza asupra mărimii semnalelor FIA C_{etanol}=0,1%(v/v)

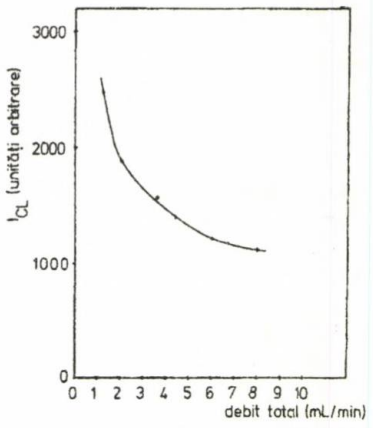


Fig.3. Dependența semnalelor FIA de mărimea debitului total, C_{etanol}=0,1%(vv)

În figura 2 este prezentată influența activității enzimatice a soluției de AO asupra semnalelor înregistrate la injectarea unei soluții de etanol cu concentrația de 0,1%(v/v). S-a lucrat respectându-se indicațiile de la modul de lucru prezentat anterior. Se constată că până la o activitate enzimatică de 0,20U/mL, se înregistrează o dependență liniară a intensității radiației de CL, iar pentru activități mai mari de 0,30 U/mL se obține un platou. În continuare s-a utilizat soluție enzimatică cu activitate de 0,144 U/mL (ce corespunde unei diluții de 1/50 a preparatului inițial).

Parametrii montajului au fost optimizați prin modificarea debitului, volumului probei injectate și a lungimii spiralei de reacție L_2. Debitul influențează intensitatea radiației de CL atât prin intermediul reacției enzimatice, cât și prin reacția de chemiluminescență, ambele fiind procese ce nu decurg cu viteză foarte mare. Au fost injectate probe de etanol cu concentrația 0,1%(v/v), debitul total fiind variat între 1,2 și 8mL/min (fig.3), debitele celor patru fluxuri fiind egale între ele. La debite mari înălțimea picurilor scade considerabil datorită timpului mic afectat reacției și datorită reducerii intervalului de timp în care se măsoară radiația de CL. În continuare s-a lucrat la un debit de 2 mL/min, deși ar fi indicat să se lucreze chiar și la debite mai mici, dar performanțele pompei utilizate nu asigură menținerea constantă a unor debite foarte mici.

S-au trasat drepte de calibrare pentru diverse volume de probă injectate: 50, 75, 100, 150, 200µL. S-a observat că pentru volume mici de probă se obține o dependență liniară pentru un domeniu mai mare de concentrații ale etanolului, volumul de 50µL fiind considerat optim.

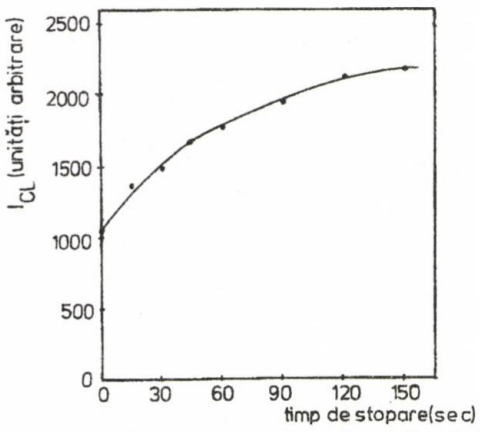


Fig.4. Influența timpului de stopare a fluxului asupra intensității radiației de chemiluminescență emise, C_{etanol}=0,05%(v/v)

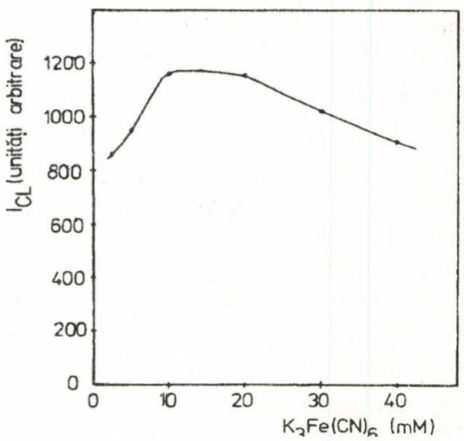


Fig.5.Dependența semnalelor înregistrate de concentrația fericianurii de potasiu, C_{etanol}=0,05%(v/v)

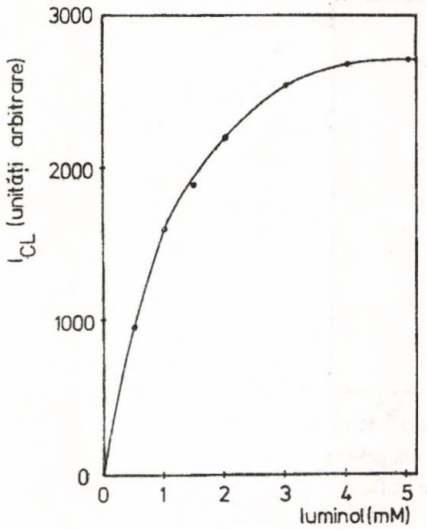


Fig. 6. Dependența semnalelor înregistrate de concentrația luminolului, C_{etanol}=0,05%(v/v)

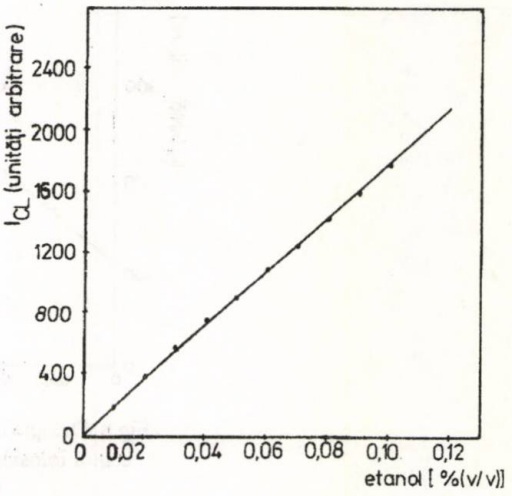


Fig. 7. Dreapta de calibrare obținută pentru etanol folosind montajul de analiză în flux optimizat

Pentru a mări timpului de reacție, pe lângă micșorarea debitului se poate mări lungimea spiralei de reacție L_2, înălțimea semnalelor crescând odată cu ea. Dacă se urmărește determinarea unei concentrații mici de etanol se poate lucra în flux stopat. În figura 4 este prezentată influența timpului de stopare asupra semnalelor înregistrate. Stoparea s-a realizat la 30 s, după momentul injectării, astfel încât proba să se afle în spirala de reacție în momentul stopării. Se observă că pentru t_s=30s, mărimea semnalului crește cu aproximativ 50%, dublarea semnalului realizându-se pentru t_s=120s. Un timp de stopare prea mare nu este avantajos pentru că duce la mărirea timpului necesar unei analize.

Influența concentrației fericianurii de potasiu, care este catalizatorul reacției de chemiliminescență, este prezentată în figura 5. Intensitatea radiației de chemiluminescență emise crește cu concentrația fericianurii de potasiu până la 10mM, între 10-20 mM obținându-se un platou. Pentru concentrații cuprinse între 20-40mM se constată o micșorare a înălțimii semnalelor, din acest motiv fiind recomandat să se lucreze cu soluții de fericianură cu concentrații cuprinse în domeniul 10-20mM.

În figura 6 este prezentată influența concentrației soluției de luminol, observându-se că intensitatea radiației luminoase crește linear cu concentrația soluției de luminol până la valoarea de 1,0mM. La concentrații mai mari se constată o tendință de aplatizare a curbei, peste concentrația de 4,0mM, luminol obținându-se un platou. Trebuie precizat faptul că este necesar să se lucreze cu soluție de luminol proaspăt preparată. Soluțiile păstrate în frigider își mențin activitatea timp de mai multe zile, dar în timp (după 10 zile) mărimea semnalelor înregistrate pentru aceeași probă scade aproximativ la jumătate față de semnalul obținut la utilizarea unei soluții proaspăt preparate de luminol.

Performanțe ale sistemului

În figura 7 este prezentată dreapta de calibrare obținută pentru domeniul de concentrații 0,01-0,1%(v/v) etanol, obținându-se o linearitate pentru acest domeniu. S-a lucrat conform indicațiilor de la modul de lucru recomandat.

Ecuația dreptei de calibrare obținute este:

$$y = 17985 \cdot c - 0,49$$

unde:

y reprezintă intensitatea semnalului de CL; c concentrația de etanol exprimată în procente %(v/v).

Reproductibilitatea metodei a fost testată prin injectarea succesivă a unui număr de 10 probe de etanol cu concentrația de 0,05%(v/v), deviația relativă standard fiind de 3,44%. Timpul necesar analizării unei probe este de 2 min, permițând analizarea a 30 probe/h.

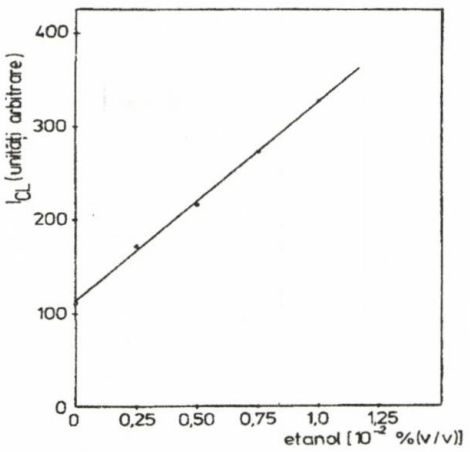


Fig.8. Dreapta de calibrare obținută pentru etanol folosind metoda stopării în flux, $t_{stopare}$=30 s

Pentru probe de etanol cu concentrații mai mici de 0,01%(v/v), se poate lucra în flux stopat. În figura 8 este prezentată dreapta de calibrare rezultată prin stoparea fluxului timp de 30 s. În acest caz timpul afectat analizării unei probe este de 3 min.

Studiul interferenților

Plecând de la ideea monitorizării etanolului dintr-un mediu de fermentație, precum și de bere, s-a încercat evidențierea unor posibili interferenți, care pot exista într-un mediu de cultură.

A fost studiată influența unor aminoacizi asupra determinării etanolului, injectându-se soluții ale acestora, cu concentrația 0,01%(v/v). Drept referință a fost considerată soluția de etanol 0,1%(v/v). Dintre aminoacizii testați, (glicina, serina, prolina, treonina, cisteina, tirozina), numai cisteina dă un semnal care indică o interferență mai mare de 100% în condițiile date. S-a constatat că cisteina interferă în reacția de chemiluminescență datorită unei reacții cu luminol și fericianură, ce are loc cu emisie de lumină. Alcool oxidaza nu are nici o inflență asupra acestei reacții. Interferența cisteinei poate fi complet eliminată prin complexarea sa cu ioni de Cu^{2+}.

Ureea nu interferă la concentrații de 0,01%, iar glucoza la o concentrație de 0,01% determină un semnal cu valoarea de 3,9% din cel corespunzător unei probe de etanol de concentrație 0,1%(v/v).

Interferența ionilor metalici a fost studiată prin injectarea unor probe formate din soluții de etanol 0,05% ce conțin și ioni metalici cu concentrația $5x10^{-3}$M. S-a constatat că acetatul de cupru, sulfatul de zinc, acetatul de mangan și acetatul de plumb interferă în reacția de chemiluminescență, ionii metalelor tranziționale având rol de catalizatori și ducând la mărirea înălțimii semnalelor cu 10-25%. În schimb, s-a constatat că sulfatul de cupru nu interferă. Având în vedere faptul că în mediile de fermentație și în bere, concentrațiile ionilor metalici sunt mult mai mici decât cea de $5x10^{-3}$M, și că în general pentru efectuarea analizei este necesară o diluție a probei de 50-100 ori, se poate spune că interferența acestor ioni este practic neglijabilă.

Aplicarea metodei de analiză în flux prezentată pentru determinarea etanolului din diverse tipuri de bere

Pentru dozarea etanolului din bere, s-au analizat trei tipuri de bere: Bergenbier, Ciuc și Kaiser. Probele de bere au fost diluate de 100 ori cu apă bidistilată și au fost injectate în flux, rezultatele obținute au fost interpretate în funcție de dreapta de calibrare.

Pentru a verifica rezultatele astfel obținute s-a utilizat și metoda adaosurilor, pentru fiecare tip de bere preparându-se 5 soluții în care proba a fost diluată de 100 ori și în care s-a adăugat etanol astfel încât concentrațiile adaosurilor să fie: 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04%(v/v). În figura 9 sunt prezentate cele trei drepte obținute pentru cele trei tipuri de bere, la aplicarea metodei adaosurilor.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele obținute cu cele două metode și concentrația minimă a etanolului înscrisă pe etichetele celor trei tipuri de bere.

Se constată că există o bună concordanță între rezultatele obținute cu metoda dreptei de calibrare și

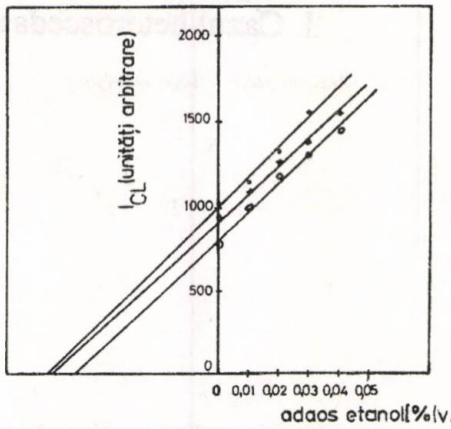


Fig.9. Metoda adaosurilor utilizată pentru cele
tri tipuri de bere: • bere Kaiser;
x bere Bergenbier; o bere Ciuc

Tabelul 1

REZULTATE OBȚINUTE LA DETERMINAREA ETANOLULUI DIN TREI TIPURI DE BERE APLICÂND METODA PROPUSĂ

Tip bere	Concentrația minimă indicată de producător	Concentrația obținută cu metoda dreptei de calibrare	Concentrația obținută cu metoda adaosurilor
Ciuc	4,5%	4,62%	4,65%
Bergenbier	5,0%	5,47%	5,50%
Kaiser	5,4%	5,53%	5,58%

cu metoda adaosurilor, ceea ce era de așteptat, deoarece utilizarea enzimei alcooloxidarea impune o selectivitate înaltă a metodei propuse.

Concluzii

Metoda de analiză în flux cuplată cu detecția chemiluminometrică și cu utilizarea alcooloxidazei, care a fost propusă pentru dozarea etanolului, este caracterizată de timp scurt de analiză și o foarte bună selectivitate și reproductibilitate. Peroxidul de hidrogen generat în flux în urma reacției enzimatice de oxidare a etanolului este dozat pe baza reacției de CL cu luminol și fericianura de potasiu drept catalizator. Metoda este relativ simplă, nu necesită o aparatură deosebită, cu excepția detectorului, dispozitivul de analiză putând fi realizat într-un laborator cu dotare medie.

Acest dispozitiv de analiză în flux permite dozarea simplă și foarte rapidă a etanolului din bere și din culturi de fermentație. Datorită cuplării selectivității alcooloxidazei cu specificitatea reacțiilor de chemiluminescență, sunt eliminați interferenții majori care apar în cazul altor metode de analiză. Pentru a obține un preț de cost mai scăzut per analiză, se are în vedere utilizarea enzimei imobilizate.

Adaptarea acestui montaj de analiză în flux pentru monitorizarea unor procese de fermentație în care este produs etanol, constituie unul dintre preocupările viitoare ale autorilor.

Bibliografie

1. MORRISON,T.N., SCHICK,K.G. și HUBER,C.O., Anal.Chim.Acta, **120**, 1980, p.75
2. HUGHES,S., MESCHI, P.L. și JOHNSON, D.C., Anal.Chim.Acta, **132**, 1981, p.1
3. TROJANEK,A. și BRUKENSTEIN, S., Anal. Chem., **58**, 1986, p. 981
4. GULBERG,L., ATTIYAT,A.S. și CHRISTIAN,G.D., J.Autom.Chem., **2**, 1980, p. 189
5. MAQUIEIRA,A., LUQUE de CASTRO, M.D. și VALCARCEL,M., Microchem,J., **36**, 1987, p.309
6. KUNNECKE,W. și SCHMID,R.D., Anal.Chim.Acta, **234**, 1990, p.213
7. FORSTER,E., SILVA,M., OTTO,M. și PEREZ-BENDITO,D., Talanta, **40**, 1993, p.855
8. MATSUMOTO,K., MATSUBARA,H., HAMADA,M., UKEDA,H. și OSAJIMA,Y., J.Biotech., **14**, 1990, p.115
9. WORSFOLD,P.J., RUZICKA,J. și HANSEN,E.H., Analyst, **106**, 1981, p.1306
10. YAO,T., KABAYASHI,Y și MUSHA,S., Anal.Chim.Acta, **139**, 1982, p. 263
11. GOMEZ,A.F., POLONIO,J.R., LUQUE de CASTRO,M.D. și VALCARCEL,M., Clin.Chim.Acta, **148**,1985, p.131
12. NABI,A. și WORSFOLD,P.J., Analyst, **111**, 1986, p. 531
13. LAZARO,F., LUQUE de CASTRO,M.D și VALCARCEL,M.,J.Pharm.Biomed.Anal., **5**, 1987, p. 701
14. ALMUAIBED,A.M. și TOWNSHEND,A., Anal.Chim.Acta, **216**, 1988, p. 161
15.MARSHALL,R.W. și GIBSON,T.D., Anal.Chim.Acta., **266**, 1992, p. 309

Intrat înredacție : 2 X 1996

COSTEL SÂRBU
HORIA POP

Regresie fuzzy
I. Cazul heteroscedastic

C.Z.: 517

A new fuzzy regresion algorithm is applied to relevant heteroscedastic data sets and compared with conventional ordinary and weighted least squares regression methods. The results proved that the performance of this algorithm exceeds that of ordinary and weighted least squares methods. Two new criteria were efficiently used for diagnosing the linearity of calibration lines.

Multe dintre metodele statistice clasice, de la testele simple până la metoda Anova sau cele de regresie, sunt puternic influențate de acele valori din setul de date neobișnuite [1-3]. Metoda de regresie bazată pe cele mai mici pătrate consideră, de exemplu, erorile distribuite normal și independente cu varianță constantă (cazul homoscedastic). În practică, însă, mult mai frecvent este cazul heteroscedastic (varianță crescătoare), precum și prezența punctelor extreme (outliers). Acesta este unul dintre motivele principale privind importanța transformărilor neliniare (ladder of powers) și a tehnicilor de diagnostic, cum ar fi reprezentarea reziduurilor, testul Cook sau mai ales metoda Anova [4,5].

Tehnicile de diagnostic caută să identifice datele de influență, iar transformările neliniare pot fi folosite pentru "a apropia" (put them in) datele fugare de restul datelor. Fără ajutorul unor asemenea procedee, există riscul de a trage concluzii bazate numai pe o mică parte din setul de date și, paradoxal, cele mai puțin reprezentative.

O a doua cale de a trata asemenea cazuri, cele mai frecvente de altfel, constă în folosirea unor metode statistice care nu sunt așa de puternic influențate de datele neobișnuite. Asemenea metode se numesc metode robuste și rezistente [6-8].

În această lucrare este descris și aplicat un nou algoritm de regresie liniară bazat pe teoria mulțimilor fuzzy (nuanțate) în cazul heteroscedastic, algoritm care s-a dovedit a fi mult mai eficient, prin depășirea dificultăților discutate mai sus, și mult mai general.

Considerații teoretice

Se consideră un set de date $X=\{x^1,x^2,...,x^p\}\in R^S$ și se presupune că setul de date X nu are o structură de clasă (cluster) clară sau că structura de clasă corespunde unei singure clase fuzzy. Se admite, de asemenea, că setul de date fuzzy, notat A, poate fi caracterizat printr-un prototip liniar, notat prin L=(v,u), unde v este centrul clasei și u, cu $\|u\| = 1$, este direcția principală. Problema care se pune în continuare este de a găsi mulțimea fuzzy ce reprezintă setul de date cel mai adecvat. Această problemă se poate rezolva, de exeplu, prin minimizarea funcției criteriu discutată în lucrările [9-12].

Se consideră produsul scalar în R^S dat de următoarea relație:

$$(x,y) = x^T My, \text{ pentru orice } x,y \in R^S \qquad (1)$$

unde M este o matrice pătrată, simetrică și pozitiv definită. Dacă M este matricea unitate, atunci produsul scalar se definește în modul obișnuit, $(x,y) = x^T y$. Peste tot în această lucrare se va folosi matricea unitate, M.

Conf. dr. COSTEL SÂRBU, Universitatea "Babeș Bolyai", Cluj, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică;
dr. HORIA POP, Universitatea "Babeș Bolyai", Cluj, Facultatea de Matematică și Informatică

Se consideră acum norma indusă în R^S de produsul scalar,

$$\|x\| = (x,y)^{1/2}, \text{ pentru orice } x \in R^S \tag{2}$$

atunci distanța d în spațiul R' indusă de această normă se va calcula cu relația:

$$d(x,y) = \|x-y\|, \text{ pentru orice } x, y \in R^S \tag{3}$$

Trebuie subliniat că pentru a obține funcția criteriu, în acest caz, este necesar să se determine o partiție fuzzy $\{A, \overline{A}\}$. Mulțimea fuzzy $\overline{A}$ este caracterizată de prototipul L. În ceea ce privește mulțimea complementară fuzzy, $\overline{A}$, se consideră că disimilaritatea între prototipul ei ipotetic și punctele x^j este constantă și egală cu $\frac{\alpha}{1+\alpha}$, unde α este o constantă ce poate lua valori numai în intervalul [0,1] cu un rol bine determinat care se va vedea mai târziu.

Fie disimilaritatea între punctul x^j și prototipul L definită de următoarea relație

$$D(x^j, L) = d^2(x^j, L) \tag{4}$$

unde:

$$d(x^j, L) = (\|x^j - v\|^2 - (x^j - v,u)^2)^{1/2} \tag{5}$$

este distanța de la punctul x^j la linia $L = (v,u)$ în spațiul R^S.

Inadecvarea dintre mulțimea fuzzy A și prototipul său L va fi dată de expresia:

$$I(A, L) = \sum_{j=1}^{p} (A(x^j, L))^2 D(x^j, L) \tag{6}$$

iar inadecvarea dintre mulțimea fuzzy complementară $\overline{A}$ și prototipul ei ipotetic va avea următoarea expresie:

$$\sum_{j=1}^{p} (\overline{A}(x^j))^2 \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \tag{7}$$

Astfel, funcția criteriu J: $F(X) \times R^d \longrightarrow R^+$ devine:

$$J(A, L; \alpha) = \sum_{j=1}^{p} (A(x^j))^2 \cdot d^2(x^j, L) + \sum_{j=1}^{p} (\overline{A}(x^j))^2 \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \tag{8}$$

unde $\alpha \in [0, 1]$ este o constantă fixată.

În legătură cu minimizarea funcției criteriu J sunt valabile următoarele două rezultate. Pentru o mulțime fuzzy A din X, prototipul $L = (v,u)$ care minimizează funcția criteriu $J(A)$ se calculează după următoarea expresie:

$$v = \frac{\sum_{j=1}^{p} (A(x^j))^2 x^j}{\sum_{j=1}^{p} (A(x^j))^2} \tag{9}$$

iar u este vectorul propriu asociat valorii proprii maxime corespunzătoare matricei:

$$S = M \sum_{j=1}^{p} (A(x^j))^2 (x^j - v)(x^j - v)^T M, \tag{10}$$

unde M este matricea definită din produsul scalar.

În mod asemănător, considerând prototipul L, mulțimea fuzzy A care minimizează funcția J(., L) va fi dată de:

$$A(x^j) = \frac{\frac{\alpha}{1-\alpha}}{\frac{\alpha}{1-\alpha} + d^2(x^j, L)} \tag{11}$$

Mulțimea fuzzy optimă se va obține folosind o metodă iterativă prin care J este succesiv minimizat în raport cu A și L. Acest algoritm denumit "fuzzy 1-linii" cuprinde practic următorii pași:

S1 Se alege constanta $\alpha \in [0,1]$. Se inițializează $A(x) = 1$, pentru fiecare x X și 1 = 0. Se notează $A^{(1)}$ mulțimea fuzzy A determinată la iterația 1;

S2 Se determină prototipul L = (v,u) corespunzător mulțimii fuzzy $A^{(1)}$ folosind relațiile (9) și (10);

S3 Se calculează o nouă mulțime fuzzy $A^{(1+1)}$ folosind relația (11);

S4 Dacă mulțimile fuzzy $A^{(1+1)}$ și $A^{(1)}$ sunt suficient de apropiate, adică:

$$\|A^{(1+1)} - A^{(1)}\| < \varepsilon, \tag{12}$$

unde ε are o valoare predefinită, atunci **stop**, iar dacă nu, se crește 1 cu 1 și se merge la ***S2***.

În această lucrare s-a folosit pentr ε o valoare 10^{-5} considerată experimental ca foarte bună privind asemănarea dintre $A^{(1)}$ și $A^{(1+1)}$. De asemenea, pentru a evita dependența de scară, practic, în relația (4) în locul distanței d s-a folosit distanța normalizată d_r calculată cu formula:

$$d_r(x^j, L) = \frac{d(x^j, L)}{max_{x \in X} d(x, L)} \tag{13}$$

Astfel, relația după care se calculează gradul de apartenență devine:

$$A(x^j) = \frac{\frac{\alpha}{1-\alpha}}{\frac{\alpha}{1-\alpha} + d_r^2(x^j, L)} \tag{14}$$

Algoritmul modificat în acest mod se va numi "fuzzy 1-linii modificat" și cuprinde practic aceiași pași [13].

Rezultate și discuții

Pentru a ilustra caracteristicile de performanță ale algoritmului de regresie fuzzy discutat în această lucrare, autorii se referă la câteva exemple analizate și considerate în literatura analitică ca relevante pentru cazul heteroscedastic.

Astfel, Massart, în lucrarea [14], referindu-se la determinarea acidului naftionic prin cromatografia de lichide de înaltă performanță, analizează efectul ponderării cu $1/s_i^2$ asupra dreptei de regresie obținută pentru datele din tabelul 1 (exemplul 1). În lucrarea [15], Comitetul pentru Chimie Analitică din cadrul Societății Regale de Chimie din Anglia recomandă aceeași metodă de regresie în cazurile de heteroscedasticitate. Datele analizate, provenite din analiza prin ICP-MS a ^{239}Pu, sunt trecute, de asemenea, în tabelul 1 (exemplul 2). Rezultatele obținute pentru datele din tabelul 1 folosind metoda celor mai mici pătrate obișnuită (MCMMPO), precum și metoda celor mai mici pătrate ponderată aplicând ca factor de ponderare $1/s_i^2$ (MCMMPP), $1/x_i^2$ (MCMMPPX) sau $1/y_i^2$ (MCMMPPY) sunt redate în tabelul 2.

În vederea evaluării calității dreptei de calibrare (goodness of fit) pentru metodele de regresie folosite în această lucrare s-au folosit atât coeficienții de calitate, (QC_1-QC_4), recomandați până acum în chimia analitică, precum și alți doi noi coeficienți de calitate QC_5 și respectiv QC_6, care s-au dovedit a fi mult mai eficienți și mai generali.

Astfel, în tabelul 2 sunt prezentate valorile obținute pentru QC_1, propus în [16] și calculat cu ajutorul relației (15):

$$QC_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} ((y_i - \hat{y}_i)/\hat{y}_i)^2}{N-1}} \times 100\ \%, \tag{15}$$

unde y_i și $\hat{y}_i$ reprezintă răspunsurile măsurate la fiecare valoare x_i, respectiv valorile estimate din model, iar N este egal cu numărul total de puncte.

Coeficientul de calitate QC_2 a fost definit într-un mod asemănător cu QC_1, singura deosebire constând în înlocuirea lui y_i la numitor cu y_i [17], în timp ce QC_3 și QC_4 s-au obținut folosind la numitor media valorilor estimate, y, respectiv media semnalelor, $\bar{y}$ [18]. Coeficientul de calitate QC_5, se referă la valoarea maximă absolută a reziduurilor (16), iar QC_6 ia în considerare media valorilor absolute ale reziduurilor (17):

$$QC_5 = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (r_i / max|r_i|)^2} , \tag{16}$$

$$QC_6 = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} (r_i / \bar{r})^2} \tag{17}$$

$$NQC_5 = \frac{QC_5 - 1}{\sqrt{N} - 1} \tag{18}$$

$$NQC_6 = \frac{QC_6 - \sqrt{N}}{N - \sqrt{N}} \tag{19}$$

Tabelul 1

DATELE DE CALIBRARE ANALIZATE ÎN EXEMPLUL 1 [14], RESPECTIV EXEMPLUL 2 [15]

Exemplul 1			Exemplul 2		
Concentrația, x_i	Semnalul, y_i	Ponderarea, w_i	Concentrația, x_i	Semnalul, y_i	Ponderarea, w_i
0,18	26,666	0,1406	0	13	0,250000
0,35	50,651	0,0390	0	18	0,250000
0,055	9,628	1,0788	0	14	0,250000
0, 022	4,634	4,6568	10	710	0,002689
0,29	40,206	0,0619	10	709	0,002689
0,15	21,368	0,2190	10	768	0,002689
0,044	5,948	2,8266	20	1494	0,000579
0,028	4,245	5,5494	20	1453	0,000579
0,044	4,786	4,3657	20	1482	0,000579
0,073	11,321	0,7802	30	2117	0,000245
0,13	18,456	0,2936	30	2207	0,000245
0,088	12,865	0,6042	30	2136	0,000245
0,26	35,186	0,0808	40	3035	0,000135
0,16	24,245	0,1701	40	2939	0,000135
0,10	14,175	0,4977	40	3160	0,000135
			50	3604	0,000085
			50	3677	0,000085
			50	3479	0,000085
			60	4348	0,000059
			60	4352	0,000059
			60	4321	0,000059
			70	5045	0,000043
			70	5374	0,000043
			70	5187	0,000043

Luând în considerare valorile pe care le pot lua cei doi coeficienți de calitate QC_5 și respectiv QC_6 primul în domeniul $[1,N^{1/2}]$, iar al doilea în domeniul $[N^{1/2}, N]$, în tabelul 2 s-au trecut, de asemenea, și coeficienți normalizați, NQC_5 (18), respectiv NQC_6 (19), care apar mult mai potriviți din punct de vedere practic:

Tabelul 2

.REZULTATELE PRIVIND ANALIZA DE REGRESIE PENTRU DATELE DIN TABELUL 1

Metoda	a_o^*	a_1^{**}	QC_1	QC_2	QC_3	QC_4	NQC_5	NQC_6
Exemplul 1								
MCMMPO	0,565	139,76	0,123	0,136	0,056	0,056	0,363	0,070
MCMMPP	0,395	137,92	0,136	0,132	0,062	0,060	0,408	0,094
MCMMPPX	0,924	135,16	0,118	0,142	0,063	0,062	0,286	0,109
MCMMPPY	0,398	137,75	0,136	0,132	0,063	0,061	0,393	0,096
MRF(α=0,065)	0,679	136,61	0,122	0,135	0,061	0,060	0,342	0,100
Exemplul2								
MCMMPO	2,250	73,32	2,075	0,307	0,036	1,842	0,216	0,118
MCMMPP	14,89	72,69	0,061	0,057	0,037	1,660	0,169	0,141
MCMMPPX	14,99	72,73	0,060	0,058	0,036	1,673	0,173	0,139
MCMMPPY	14,45	72,61	0,064	0,056	0,037	0,037	0,163	0,145
MRF(α=0,05)	15,56	72,19	0,061	0,063	0,039	0,039	0,145	0,171

* intercepția dreptei; ** panta dreptei

Din rezultatele prezentate în tabelul 2 se poate observa cu ușurință că valorile obținute pentru primii patru coeficienți de calitate în cele două exemple analizate sunt contradictorii. Luând în considerare, însă, valorile obținute pentru coeficienții de calitate normalizați, NQC_5, dar mai ales NQC_6, este clar, de asemenea, că metodele ponderate, în astfel de cazuri, sunt mult mai eficiente decât metoda celor mai mici pătrate obișnuită. Dintre acestea, apare mult mai potrivită ponderea fie cu $1/x^2$ fie cu $1/y^2$. Metoda de regresie fuzzy (MRF) este cea mai bună pentru exemplul 2 (NQC_6 = 0,171) și este foarte apropiată de metoda celor mai mici pătrate ponderată cu $1/x^2$, care apare ca cea mai bună pentru exemplul 1 (NQC_6 = 0,109), realizând o valoare pentru NQC_6 = 0,100. Valoarea optimă a lui α a fost 0,065 pentru primul exemplu și respectiv 0,05 pentru exemplul al doilea așa cum se poate observa din figura 1 în care sunt prezentate variațiile coeficientului NQC_6 în funcție de α.

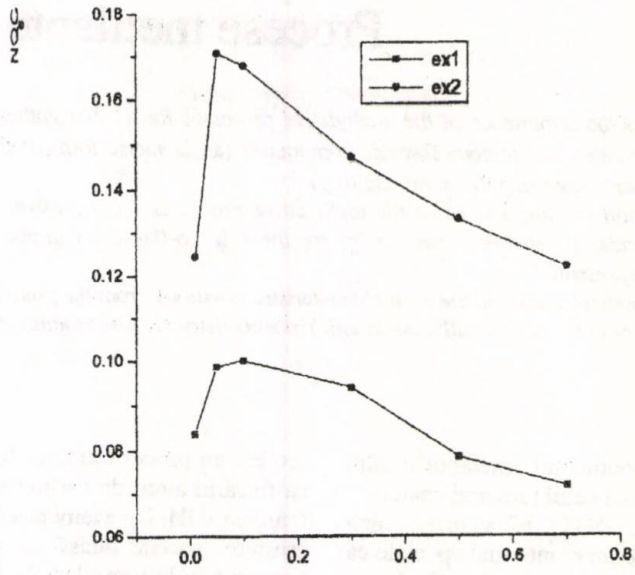


Fig. 1. Coeficientul de calitate NQC_6 în funcție de α

Concluzii

Algoritmul de regresie fuzzy folosit în această lucrare a fost comparat cu metoda de regresie a celor mai mici pătrate obișnuită precum și cu diferite metode de regresie ponderate considerate cele mai potrivite în cazurile de heteroscedasticitate. Rezultatele obținute pentru cele două exemple analizate, precum și altele discutate [13], demonstrează că performanțele algoritmului "fuzzy 1-linii modificat" depășesc pe cele ale metodei celor mai mici pătrate obișnuită și, de asemenea, pe cele ale metodelor ponderate, preferate în astfel de cazuri. Mai mult, trebuie subliniată eficiența și generalitatea celor doi coeficienți de calitate folosiți pentru aprecierea calității modelului de regresie atât în chimia analitică cât și în alte domenii.

Bibliografie

1. MILLER, J.C. și MILLER, J.N., Analyst, **113**, 1988, p. 1351
2. MILLER, J.N., Analyst, **116**, 1991, p. 3
3. MILLER, J.N., Analyst, **118**, 1993, p. 455
4. SÂRBU, C. și CÎMPAN, G., J. Planar Chromatogr., **9**, 1996
5. SÂRBU, C. și COBZAC, S., Rev. Chim. (București), în curs de publicare
6. SÂRBU, A., Anal. Lett., **28**, 1995, p. 2077
7. SÂRBU, C. și LITEANU, V., Rev. Chim. (București), **46**, nr. 7, 1995, p. 647
8. SÂRBU, C., LITEANU, V. și GRECU, R., Rev. Roum. Chim., **40**, 1995, p. 829
9. SÂRBU, C., DUMITRESCU, D. și POP, F.H., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 5, 1993, p. 450
10. DUMITRESCU, D., SÂRBU, C. și POP, F.H., Anal. Lett., **27**, 1993, p. 1031
11. POP, F.H., DUMITRESCU, D. și SÂRBU, C., Amal. Chim. Acta, **310**, 1995, p. 269
12. POP, F.H., SÂRBU, C., HOROWITZ, H. și DUMITRESCU, D.J., Chem. Inf. Comput. Sci., **36**, 1996
13. POP, F.H. și SÂRBU, C., Anal. Chem., **68**, 1996, p. 771
14. MASSART, D.J., VANDEGINSTE, B.M.G., DEMING, S.N., MICHOTTE, Y. și KAUFMAN, L., Chemometrics: A Textbook, Elsevier, Amesterdam, 1988, p. 88
15. *** Analytical Methods Committee, Analyst, **119**, 1994, p. 2363
16. KNEGT, J. și STORK, G., Fresenius' Z. Anal. Chem., **270**, 1974, p. 97
17. KOSCIELNIAK, P., Anal. Chim. Acta, **278**, 1993, p. 177
18. XIAONING, W., SMEYERS-VERBEKE, J. și MASSART, D.L., Analusis, **20**, 1992, p. 209

Intrat în redacție: 25 IV 1996

MIHAI ZAMFIR

Procese metilante .VI .

CZ: 577.1

This paper presents the importance of the methylative processes for the biosynthetic process which generates the quinone-flavanic compounds (an isomeric form of the flavonic compounnds suggesting this synthetic way).

The implications and the importance of the methylative processes for the fluveno-calchonic compounds, a possible starting point for the fulveno-flavanic compouds formation. are also presented

The methylative biodimerisation in the most characteristic situations, from the point of view of evolutionary (and consequently, taxonomic) biochemistry are also examined.

Înainte de a părăsi domeniul metabolismului ternar(C, H, O) în favoarea celui ternar și cuaternar azotat (i.e.C, H, N, și C, H, O, N) vom examina câteva situații de procese metilante mai speciale ca și unele în care are loc o variantă mai particulară a acestora - introducerea grupei metilen. Facem acest lucru deoarece, așa cum se va putea vedea în cele ce urmează, aceste procese (metilante) sunt asociate unor structuri foarte particulare și care, în mod implicit, dovedesc existența unor sinteze cu totul speciale față de clasa din care fac parte. Ceva mai mult, unele dintre aceste structuri sunt chiar de natură să sugereze anumite variante sintetice dintre cele mai interesante, având în vedere constituția lor deosebit de rară. Prezentarea unora dintre acești compuși este făcută în figura 1. Compușii din figura 1 sunt, în ordinea prezentării lor grafice, următorii: (I)-pedicelină, (II)-pedicină, (III)-H_3C-O-pedicinină și (IV)-pedicinină (toate din frunzele de Didymocarpus pedicellata); (V)-linderona I și (VI)-linderona II (ambele din rădăcinile de Lindera pipericarpa); (VII)-citrinina (din multe specii de Penicillium, dar din unele specii de Aspergillus) și (VIII)- acidul pulviloric (din Penicillium pulvillorum). Examinarea compusului (I) și compararea lui cu următorii trei compuși ne prilejuiește observația că aceștia patru (dar de fapt și următorii doi) sunt niște derivați calconici. Spre deosebire însă de restul calconelor prezentate, compusul (I) este pe departe cel mai bogat în grupe metil. Toate aceste grupe metil sunt plasate în componenta floroglucinică și sunt de aceeași natură, adică sunt grupe metilice de tip metoxilic, ceea ce înseamnă că ele au fost atașate moleculei printr-un proces de alchilare metilantă a grupelor fenolice -OH al componentei floroglucinice. Să mai remarc[illegible] fapt care este, de asemenea, cu totul special[illegible]oxilarea totală a componentei floroglucinice, ca urmare, desigur, a unui proces oxidativ hidroxilant repetat, astfel încât componentei fluoroglucinice nu îi va rămâne liberă nici o poziție (toate cele cinci fiindu-i metoxilate). Este aici de remarcat faptul că, asistăm la o manifestare destul de contradictorie. Pe de o parte are loc un proces oxidativ foarte avansat care face ca fiecărui atom de carbon să-i fie atașată o grupă fenolică -OH. Un asemenea fapt se traduce printr-o creștere spectaculoasă a reactivității nucleului benzenic polihidroxilat. Ar fi, deci, de așteptat să asistăm la o manifestarea a acestei reactivități exacerbate a nucleului benzenic. Fără a putea spune cu certitudine, că ea nu se manifestă în metabolismul taxonului, observăm pe de altă parte că această reactivitate luxuriantă, care ar putea exploda la nivelul grupelor -OH fenolice, este blocată sever de prezența grupei metilice care interzice drastic orice manifestare (izomerizare, oxidare etc.). O asemenea situație creează posibilitatea ca prin proceselor metilante respective reactivitatea compusului să fie abolită, urmând ca la momentul adecvat ea să fie deblocată printr-un proces dirijat de eliminare a grupelor de metil, astfel încât să fie posibilă manifestarea punctuală a acestei reactivități fără antrenarea tumultoasă și a celorlalte centre de reacție atât de numeroase și de învecinate. În aceste condiții procesul metilant ar putea fi privit ca având funcțiunile unui moderator al reactivității compusului și prin urmare pe cele ale unui mijloc de control și de dirijare a cursului reactivității proceselor. Asupra posibilităților de eliminare a grupelor metil amintim, numai în treacăt, un proces binecunoscut și deci de o mare importanță și răspândire în regnul vegetal: eliminarea grupelor metil de către o anumită categorie de pectine (pectin-metil-transeliminaze). Referindu-se la structura sa calconică și deci la posibilitățile sale normale de reacție, compusul (I) are în persoana grupelor metoxilice din pozițiile orto față de radicalul cinamil, un interdictor sever al formării(pe calea unei autoadiții) unei structuri flavanice . Evident una dintre grupele metoxil are la bază o grupare -OH fenolică originară a nucleului floroglucinic, în timp ce a doua grupare metoxil este formată cu participarea unei grupe fenolice -OH de oxidare. Înaintea altor considerații asupra acestor structuri, trebuie să mai reținem pentru primii șase

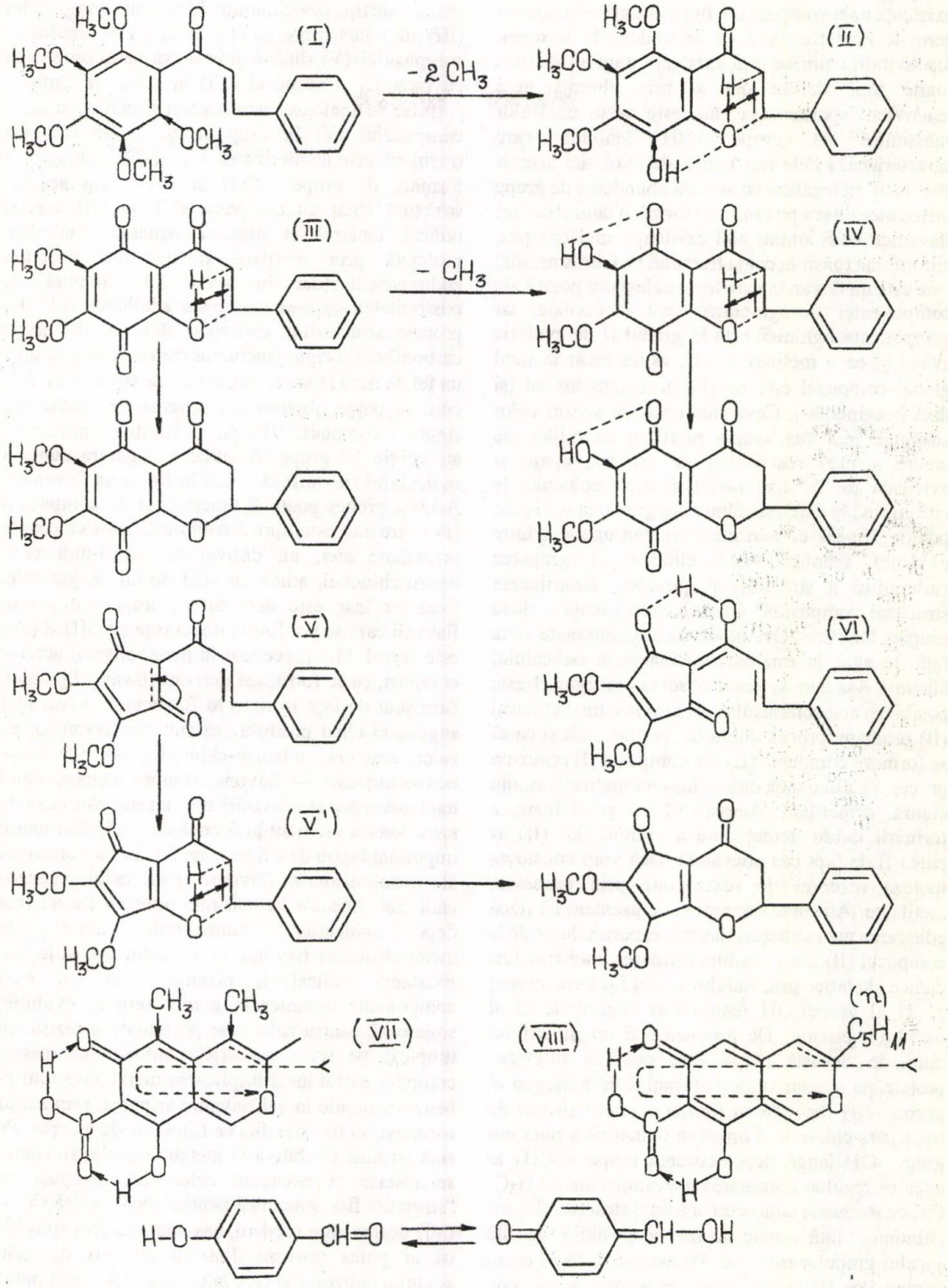


Fig. 1.

compuşi un element dintre cele mai interesante: existenţa unei componente ligninice aflate în gradul zero de evoluţie, ceea ce se traduce în termenii reactivităţii chimice prin existenţa unui aromatism foarte bine definit dar şi prin absenţa unei reactivităţi sporite (aşa cum este cazul nucleelor substituite cu grupe -OH fenolice care caracterizează cele trei grade ale evoluţiei acestei structuri). În legătură cu această abundenţă de grupe metoxilice ca şi a posibilităţii formării unor structuri flavanice vom aminti aici existenţa unui compus, citromitina (găsit în coaja fructului de Citrus mitilis) care este un flavan în care toate cele patru poziţii ale componentei floroglucinice sunt metoxilate, iar componenta ligninică este în gradul II de evoluţie având şi ea o metilare totală, astfel încât în mod global compusul este un flavan hexametoxilat (şi deci hexametilat). Ceva mai mult, în sensul celor susţinute mai sus asupra metilării ca mijloc de creere a unei reactivităţi de rezervă, apare şi existenţa tot în acel taxon a unei molecule de citromitină în care este eliminată gruparea -CH_3 din poziţia 5, ceea ce permite formarea unei L_H între oxidrilul fenolic astfel eliberat şi gruparea carbonilică a structurii γ -piranice. Examinarea structurii compusului (II) relevă existenţa a două grupări fenolice -OH libere, orto poziţionate (una faţă de alta) în imediata vecinătate a radicalului cinamil. Aşa cum se poate observa din figura 1 este posibil ca atât compusul (I) să provină din compusul (II) printr-un proces dublu de metilare, cât şi ca să se formeze compusul (II) din compusul (I) printr-un proces, de asemenea dublu, însă nu metilant, ci, din contră, demetilant. Această ultimă posibilitate, a formării dublu demetilante a compusului (II) ar putea fi de fapt cea adevărată dacă vom considera ipoteza rezervei de reactivitate prin procesele metilante. Am putea remarca, de asemeni că după edificarea unei structuri flavonice, pornindu-se de la compusul (II), este posibilă formarea unei structuri ciclice chelatice prin stabilirea unei L_H între atomul de H al grupei-OH fenolice şi atomul de O al ciclului γ-piranic. De asemenea şi nu în ultimul rând, în această etapă este posibilă migrarea prototropă transanulară a atomului de hidrogen al grupei -OH fenolice cu formarea unei structuri de tipul *para*-chinonic. Formarea oxidativă a unei noi grupe -OH lângă deja existenta grupă -OCH_3 ar avea ca rezultat eliminarea unei molecule de H_3C-OH cu formarea consecutivă a unei structuri flavan-chinonice. Iată o cale de reacţie posibilă datorită jocului grupelor metilice. Putem spune că în cazul compuşilor (I) şi (II) avem de a face cu calcone propriu-zise la care în componenţa floroglucinică grupele metilice impun menţinerea structurii benzenice prin eliminarea proceselor oxidative şi de izomerizare. Nu acelaşi lucru se poate spune despre compuşi (III) şi (IV), care, deşi, foarte înrudiţi cu primii doi, sunt calcone atipice, în sensul că ei conţin structuri floroglucinice aflate în stare de oxidare de tip *para*-chinonic. În privinţa compusului (III) am putea spune că el este un fel de omolog al compusului (V) dintr-o presupusă serie omoloagă cu raţia C_1. Compusul (III) ar avea, în limitele permise de analogie, cam aceeaşi structură cu cea a compusului (V) în timp ce forma sa cetonică (rezultată prin izomerizarea grupei -OH fenolice cu formare de grupe CO) ar avea cam aceeaşi structură chiar cu compusul (V). În rest acelaşi radical cinamil şi aceeaşi structură endiolică protejată prin metilare şi devenită structură endimetoxilică(dar în acest fel văduvită de posibilitatea de a-şi manifesta aciditatea ridicată, proprie structurilor endiolice flancate de grupe carbonilice) şi care structuri ar cam reconstitui, într-un fel, în mod izomer, o structură de tip oxalic). Aşa cum se poate observa din schema de reacţie din figura 1 compusul (III) poate, printr-un proces de autoadiţie (al grupei fenolice la legătura dublă a radicalului cinamil) să treacă în forma sa flavanică. Acelaşi proces poate fi practicat şi de compuusul (IV) care însă este, spre deosebire de toate calconele prezentate aici, un derivat al 2,5-di-hidroxi-*p*-benzo-chinonei, adică un acid destul de puternic. Ceea ce însă este deosebit de important pentru flavanii care se pot forma din compuşii (III) şi (IV) este faptul, fără precedent în metabolismul acestor compuşi, că se formează derivaţi flavanochinonici, care sunt de fapt izomeri ai flavonelor. Acest fapt sugerează chiar posibilitatea sintezei flavonelor pe calea: calcone *p*-benzo-chinonice → flavani-*p*-benzochinonici → flavone. Asupra mecanismului unei asemenea izomerizări ar fi desigur câte ceva de spus. Pentru moment însă credem că rămâne foarte important faptul de a fi sesizate posibilele conexiuni ale metabolismului flavonic şi ale celui *p*-benzo-chinonic. Aceasta cu atât mai mult cu cât au fost deja evidenţiate conexiunile certe ale metabolismului flavonic şi ale celui *p*-QM-ic [1]. Existenţa radicalului cinamil, adică a unei componente ligninice în gradul zero de evoluţie, sugerează pentru calconele prezentate o rezistenţă timpurie pe scara evoluţiei chimismului acestor compuşi, astfel încât implicarea metabolismului *p*-benzo-chinonic în cel flavonic ar putea, prin aceşti compuşi, să fie dovedită ca fiind una de început. Pe aceeaşi linie evolutivă (a metabolismului flavonic) se înscrie şi existenţa celor doi compuşi cu "structură floroglucinică pentaciclică", adică (V) şi (VI) despre care credem, aşa cum am mai spus [2] că ar putea proveni dintr-un compus de tipul acidului radizonic şi care în cazul de faţă nu ar putea fi altul decât compusul (III) care în condiţii oxidante de reacţie ar trece cu uşurinţă dintr-o structură hidroleuconică într-o structură leocunonică de tipul compusului (V). Chiar dacă presupunerile noastre asupra formării flavanilor *p*-benzo-chinonici şi fulvenici, ca şi a trecerii primilor în ultimii, nu se vor confirma (deşi acest lucru este extrem de

improbabil) rămâne certă interferența celor două linii metabolice: flavonică și *p*-benzo-chinonică. Și aceasta în condițiile în care grupele metil joacă rolul unui moderator de reactivitate, cam în genul barelor de grafit într-un reactor nuclear. În fine, un compus deosebit de interesant prin procesele metilante pe care le-a suportat în cursul etapei secundare de sinteză este compusul (VII) în a cărui moleculă sunt introduse două grupări metilice (ale căror legături la scheletul de origine acetogenetică sunt reprezentate prin săgeți care înțeapă catena). Este foarte interesantă poziția acestor grupe, mai ales din punctul de vedere al mecanismului sintetic de introducere a lor în structura moleculei compusului. Dacă prima grupă (cea din cadrul structurii *p*-QM-ice) poate fi înțeleasă ca un proces alchilant al unei structuri ce ar putea adopta și o configurație aromatică, cea de-a doua grupă constituie dovada indiscutabilă a unui proces alchilant al unei catene alchilice (fie ea saturată sau nesaturată), ceea ce ridică unele probleme. De altfel cursul acetogeninic al acestei sinteze primare, care a fost marcat prin sageata punctată, decurge prin încatenarea succesivă a trei unități acetil, apoi a uneia malonil (de la care va rămâne în exteriorul catenei ciclizate, gruparea
-COOH salicilică) și în final al unei molecule acetil (de la care va proveni structura aldoenolică eterificată care va închide ciclul de hidro-piranic). Pentru comparație am prezentat și compusul (VII) în a cărui structură nu se mai produce intervenția sintezei secundare (metilante). Existența acestor compuși are calitatea de a demonstra, așa cum am arătat în [3] faptul că aldehida *para*-hidroxi-benzoică poate suferi același tip de proces de izomerizare ca și aldehida salicilică. Ceva mai mult, chiar în aceste cazuri se manifestă opțiunea vizibilă pentru izomerizarea structurii aldehidice *p*-hidroxi-benzenice în detrimentul celor *orto*-hidroxi-benzenice care coexistă cu prima în structura moleculară a ambilor compuși. De reținut faptul că o asemenea izomerizare nu se poate produce decât printr-o migrație prototropă transanulară extinsă. Asupra structurii acetogenice a celor doi compuși este bine să se revină după examinarea coloranților antibiotici produși de Monascus [4] unde se va putea observa un caz de metilare interdictivă prin care se elimină tocmai posibilitatea formării unui sistem *p*-QM-ic. De asemenea, atragem atenția asupra existenței în ambii compuși a unei structuri ciclice chelatice de tip "coroană" formată din două cicluri închise prin L_H în consens. Așa cum am mai arătat-o și în alte împrejurări structura acestor compuși constituie și un act de opțiune a biosistemelor în favoarea structurii benzo-furanice care sunt preferate structurilor naftalinice, care puteau fi realizate în aceste împrejurări printr-un sistem de reacție alternativ. Procesele metilative atât de particulare, care s-au produs în etapa secundară de sinteză a compusului (VII) nu numai că amintesc procesele metilative ale compușilor produși de Monascus dar se constituie și într-un element comun de biochimie taxonomică, pe care îl considerăm caracteristic acestor genuri (Penicillium, Aspergillus și Monascus). În fine un alt proces metilativ, ceva mai particular, procesul introducerii grupelor metilen, va face obiectul discuției care urmează. În acest scop în figura 2 sunt prezentate câteva situații mai deosebite din această categorie. Compușii din figura 2 sunt în ordinea prezentării lor grafice: (IX rotlerină și (X)-*i*-rotlerină (ambele din fructele de Rotllera tinctoria); (XI)-di-parahidroxi-cinamoil metan, (XII)-*para*-hidroxicinamoil, feroil metan și (XIII)-diferoil metan sau curcumină, toate din uleiul eteric din rizom de Curcuma sp.); (XIV)-embelina și (XV)-vilangina (ambele din fructe de Embelia ribes); (XVI)-rapanona (din bulbii de Oxalis purpurea și din coaja de Rapanea maximowiczii); (XVII)-fumigatină(din Aspergillus fumigatus) și (XVIII)-spinulosina (din Aspergillus fumigatus și Penicillium spinulosum și cinerescens). Prezentarea acestor compuși a fost rezultatul unei selecții intenționate, deoarece în structurile lor există suficiente elemente particulare, care depășesc simpla apartenență la structurile naturale cu punte metilenică. Dacă se vor considera primii doi compuși se va observa faptul că ei ilustrează posibilitatea naturală "in vivo" a trecerii de la calcone la flavani, subiect asupra căruia am avut deja prilejul să insistăm suficient [5]. Un al doilea element care diferențiază structurile celor doi compuși constă în izomeria de tip ciclo-izopreno-piranic. În compusul (X) se observă existența unei structuri triciclice în care cele două structuri furanice sunt condensate linear în raport cu structura floroglucinică. În compusul (IX) se observă faptul că structura izopropreno-piramică se formează prin participarea grupei fenolice -OH floroglucinice aflate în poziția *orto* față de gruparea carbonilică a radicalului cinamil. În aceste condiții structura izopreno-piranică devine interdictivă formării unei L_H și deci a unei structuri chelatice cu participarea grupei CO cinamilice și a atomului de H al grupei -OH fenolice eliminat de la acest proces prin stabilirea structurii izopreno-piranice. În schimb, în structurile compusului (IX) rămân disponibile ambele grupe -OH fenolice ale structurii floroglucinice, pentru un eventual proces deshidratant la care să participe una din cele două grupe -OH fenolice ale radicalului acetil-floroglucinil (legat de radicalul floroglucino-calconic printr-o grupare CH_2). În acest fel rămâne posibilă prin eliminarea H_2O formarea unei structuri de benzo piranice conform uneia din cele

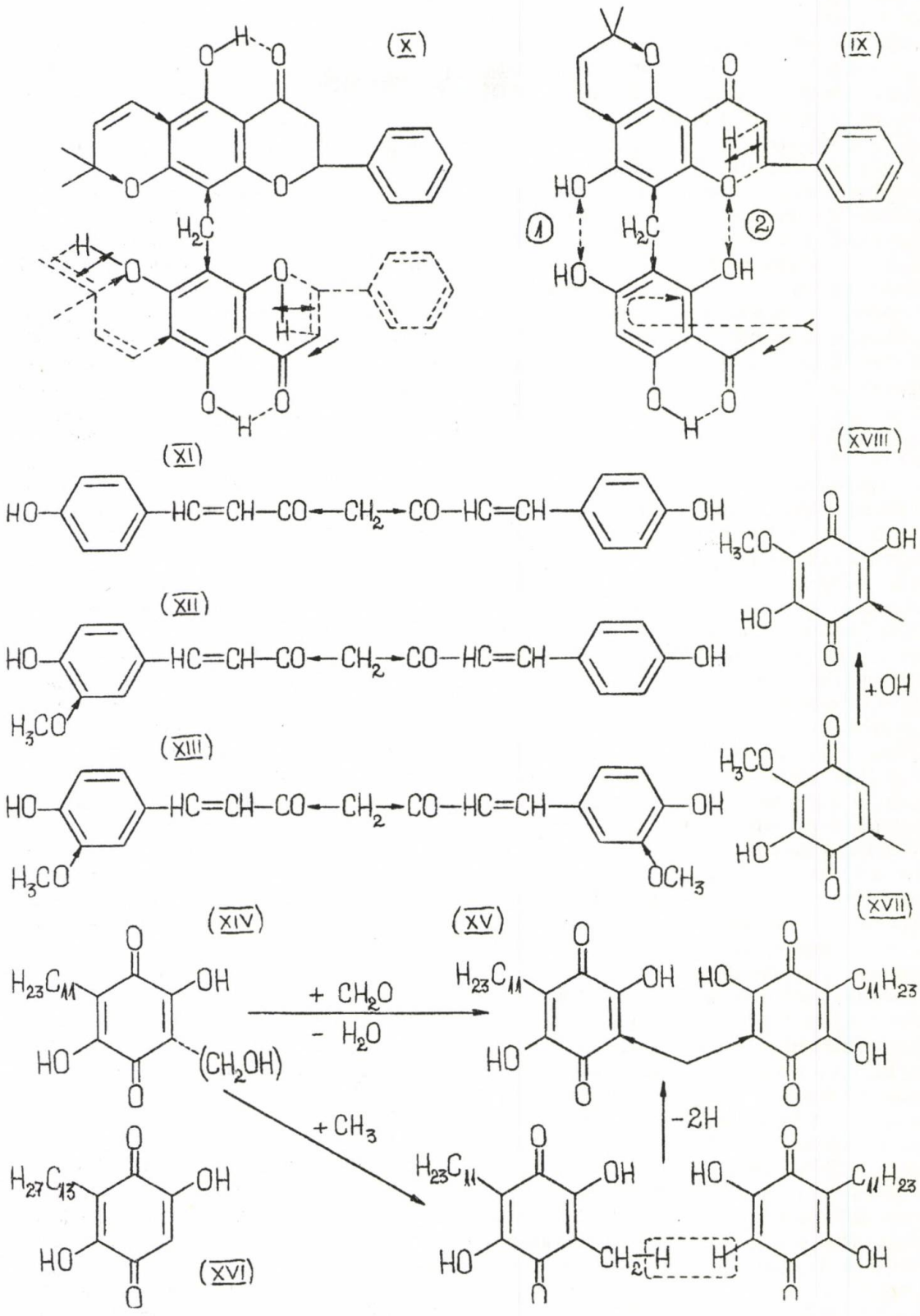


Fig. 2.

două posibilități marcate prin săgeți punctate amficefale care unesc grupele -OH fenolice care ar putea reacționa (fig. 1). Așa cum se poate observa, dintre cele două posibilități de piranizare prima nu ar fi, în timp ce a doua ar fi interdictivă procesului de izomerizare (prin autoadiție intramoleculară) prin care s-ar trece de la structura calconică la cea flavanică. În privința formării structurilor izopreno-piranice, ca proces de ciclizare este foarte probabil ca acest fenomen să fi decurs printr-un act de adiție a grupei -OH fenolice de tip 1,2 la legătura dublă din extremitatea ramificată a sistemului dienic al radicalului izoprenic alchilant al structurii floroglucino-calconice. Importanța celor doi compuși constă în faptul că în ciuda unor deosebiri minore (le numim astfel deoarece ele nu depășesc limitele obișnuite ale fenomenului izomeriei) ei ilustrează o situație destul de rară (ca să nu spunem chiar foarte rară) când două fragmente destul de bine individualizate structural sunt legate printr-o grupare metilen. În această privință (a legării metilenice a celor două fragmente am avea de făcut observația că gruparea CH_2 este plasată între două grupe -OH fenolice (adică este ortopoziționată în raport cu ambele) și se află, de asemenea, și în poziția *para*- în raport cu cea de-a treia grupă enolică -OH a nucleului floroglucino-calconic (dar este în aceeași relație și cu nucleul acetil floroglucinic) într-o situație pe care o întâlnim pentru grupele metilen bachelitice. O asemenea situație ar induce tentația presupunerii unui mecanism biodimerizant de natură formaldehidică. Pe de altă parte existența unui factor corespunzător (am numit aici acidul formil *tetra* hidrofolic) posibil intermediar al unui asemenea proces enzimtic, ar părea, la rândul lui, un argument destul de încurajator pentru a admite un asemenea mecanism de reacție. Nu în ultimul rând am face și mențiunea că în natură existența compușilor fenolici mononucleari care conțin grupe hidroximetil ($-CH_2-OH$) nu este chiar foarte rară (dar nu frecventă), iar proprietățile acestei grupe sunt cele deja cunoscute din chimia organică. Ar fi, de asemenea, de remarcat faptul ca această punte metilenică se găsește între doi atomi de carbon între are s-ar fi putut stabili (și în natură chiar sunt numeroase situații în care se stabilește) o legătură directă carbon-carbon printr-un proces dehidrogenant, așa cum la numeroși fenoli produce clorura ferică. Am discutat deja cele două tipuri de astfel de legături pentru cazul derivaților antracenului [6]. Ceea ce dorim să fie subliniat în mod special este faptul că în momentul de față această dimerizare, metilantă și nu dehidrogenantă, reprezintă o opțiune a biosistemului și constituie totodată un element de metabolism ligninic indiscutabil numai că de această dată într-un mod care amintete foarte insistent formarea bachelitei prin punțile metilenice de origine formaldehidică. Este încă un fel de manifestare a importanței fragmentelor C_1 în acest tip de metabolism (în afară de binecunoscuta participare metoxilică). În fine reținând legarea metilenică a două fragmente care diferă suficient între ele pentru a putea considera compusul asimetric față de gruparea metilen, vom observa și în același timp și elementele comune ale celor două fragmente și vom constata și asemănări suficient de mari pentru a merita câteva scurte remarci, în special asupra sintezei acestor fragmente. Pentru a putea învedera toate aceste elemente comune în figura 1 (și numai pentru compusul (X) căci un demers asemănător pentru compusul (IX) nu ar fi adus mai multă clarificatre a chestiunii) am procedat la două manevre grafice, cam de tipul a ceea ce în geometrie se numește o construcție ajutătoare. Este vorba despre două elemente: a) o linie punctată care trece prin gruparea $-CH_2-$ și care este reprezentarea grafică a unui ax, și în același timp, a unui plan de simetrie; b) reprezentarea punctată a elementelor care dacă ar fi existat (și ar fi reacționat ca în figura 1, compusul ar fi fost cu desăvârșire simetric. Sprijinindu-se pe aceste elemente să constatăm căfragmentul inferior (acetil-floroglucina) este rezultatul unei condensări tetraacetilice (cu începutul marcat de mica săgeată) și decurgând, în mod global, conform săgeții punctate care străbate ciclul, conform unui model de SCP. Acestui fragment îi mai lipsesc, pentru a fi simetric celui superior, o grupare izoprenică (poziționată ca în figura 1, cu linie punctată) și o grupare benzaldehidică, condensată cu gruparea metilenică a acetil-floroglucinei(așa cum se arată în figura 1 prin liniile punctate reprezentând respectivele formule). Deși am putea greși, exploatarea acestei virtuale simetrii ne induce ipoteza că acest compus conține două jumătăți de același fel, numai că aflate în diferite etape de sinteză, partea superioară fiind aproape de sfârșit (credem că nu structura flavanică ci structura flavonică este cea finală) în timp ce partea inferioară se găsește doar la jumătatea sintezei (lipsindu-i o parte a structurii ligninice precum și structura izopreno-piranică). Acești compuși pe care îi consideră adevărate fosile biochimice atât pentru raritatea lor cât și pentru structură ar putea fi socotiți și drept compuși doveditori de mecanism ca argument în favoarea ipotezei formării flavonei prin SCP decurgând în sensul componentă ligninică→ componentă floroglucinică (evident cu inițiere printr-o unitate C_3 fie ca propanoică sau malonică). Un asemenea mecanism, ar fi consonant cu cel al sintezei flavonice prin acilare cinamilică a componentei floroglucinice. Elementul comun ar fi natura aciclică a legării componentei floroglucinice de restul moleculei flavonice (componenta ligninică). Înclinăm pentru încadrarea acestor doi compuși (IX) și (X), în categoria fosilelor biochimice și pentru faptul că ei sunt produși de către un taxon care în regnul vegetal deține o poziție superioară (fiind vorba despre plante superioare)

situația destul de rară pentru acestea, dar pe care o întâlnim la unele organisme superioare din acest regn cum ar fi ferigile Aspidium producătoare ale floropironei și florospironei. În acești compuși, spre deosebire de compușii analizați mai sus cele două elemente legate prin puntea metilenică au ca singur element originea lor (taxonul) și formarea prin același tip de sinteză acetogeninică (SCP cu debut reducător). Un caz particular în seria compușilor metilenici îl constituie compușii (XI), (XII) și (XIII) care în mod teoretic ar avea forma (XI) → (XII) → (XIII), trecerea de la un termen la altul făcându-se pe calea adaugării câte unei grupe metoxilice în poziția *orto* față de grupările -OH fenolice originare, adică ale compusului (XI). Așa cum am mai spus, toți acești compuși care sunt sintetizați de speciile aceluiași taxon -Curcuma-, provin dintr-un proces dimerizant prin participarea grupei metilen. Cazul este cu atât mai interesant cu cât este vorba despre legarea prin punte metilenică a unor structuri pe care le-am putea numi mai degrabă acilice decât alchilice. Însuși rezultatul sintezei este la rândul său deosebit de interesant, zona centrală, -CO-CH_2-CO-, putând fi considerată un radical diacilic provenit de la acidul malonic. Oricum în această zonă datorită configurației particulare se produce un efect de activare a grupei -CH_2- care face posibilă enolizarea uneia din grupele carbonilice, proces care se constată(ca etapă intermediară) și la formarea suboxidului de carbon prin deshidratarea acidului malonic folosind P_2O_5. Procesul este, dacă socotim compușii ca derivați ai acidului malonic, încă o dovadă a existenței formei etanol-carboxilice, despre care am vorbit în cazul iagoninei. Nu ar fi exclus ca, tratându-se acești compuși cu P_2O_5 să fie stimulată și enolizarea celei de a doua grupe carbonil, iar cele două grupe -OH enolice să se elimine ca atomii de H de la cele două legături duble învecinate, încât să se obțină în final un sistem de șase legături duble cumulate. Desigur cea mai simplă încheiere ar fi eliminarea apei între gruparea -OH enolică și atomul de H provenit de la atomul de carbon care a migrat la grupa CO enolizând-o. S-ar forma în acest fel nu două legături duble cumulate ci numai o legătură triplă, așa cum se întâmplă de regulă atunci când se formează legături triple pe calea sintezei acetogeninice. Felul în care se produce dimerizarea metilantă a radicalilor *p*-HO-cinamoil și feroil rămâne pentru moment interesant dar nu foarte clar. Făcând o referire la metabolismul flavonic, precum și la cel ligninic am putea spune că ne aflăm în fața dimerizării metilante a componentei ligninice și, ceea ce este mai interesant, a componentei ligninice (fie ea independentă, fie destinată sintezei flavonice) aflate în gradele de evoluție I și II. Însăși rațiunea de a fi a acestor compuși este suficient de puțin limpede, astfel încât considerarea și acestor compuși drept fosile biochimice nu este întru nimic neconformă cu realitatea. Se cunosc tipuri destul de variate de compuși diflavonici (e drept că în taxoni destul de particulari) dar dimeri ai componentelor lor încă nu sunt semnalați drept o categorie metabolică normală. Este prima oară când elementele monomere primare ale sintezei ligninice sunt deturnate spre un asemenea tip de sinteză pe care o socotim una de tip necaracteristic adică de fapt, accidentală. O altă grupă de compuși este formată din compușii (XIV), (XV) și (XVI) și consituie un exemplu de biodimerizare simetrică prin punte metilenică. Dacă se admite că are loc transformarea dimerizantă a compusului (XIV) în compusul (XV), ceea ce este de fapt singura concluzie logică având în vedere faptul că cei doi compuși se găsesc în același taxon (Embelia ribes) și în același organ (fructele), ar urma că două unități monomerice sunt legate printr-o grupare CH_2, folosindu-se unica poziție liberă a nucleului de tipul *p*-benzo-chinonic (compusul este în același timp și un derivat al 2,5 dihidroxi-*para*-benzochinonei, adică un acid tare). Problema legării face posibile două mecanisme. Un prim mecanism pe care noi îl numim formaldehidic, ar fi formarea unei grupe hidroximetil prin fixarea unui mol de aldehidă formică (evident adusă aici de substratul corespunzător) cam pe calea aceleiași reactivități fenolice pe care se formează bachelita. După același mecanism și pe calea aceleiași reactivități a formării bachelitei se va produce condensarea grupei hidroximetilice cu atomul de H al unei alte molecule de monomer (eliminând apă, evident). Pentru a face vizibil acest proces, în figura 2 în molecula compusului (XIV) am prezentat printr-o legătură punctată fixarea moleculei de CH_2O sub forma grupei -CH_2-OH. Cea de a doua posibilitate de reacție ar consta în metilarea poziției libere a monomerului, urmată de un proces oxidativ dehidrogenant prin care se vor elimina doi atomi de hidrogen (în figura 2 sunt încercuiți printr-o elipsă punctată). Acest proces poate decurge și prin eliminarea celor doi atomi de hidrogen ca atare, sau sub forma legată a unei molecule de H_2O, după care ar exista și posibilitatea oxidării grupei -CH_3 la -CH_2-OH, fenomen, de asemenea, foarte cunoscut și larg practicat în biochimia multor compuși vegetali. Facem remarca referitoare la sinteza monomerului, că acesta apare cu foarte mare probabilitate pe calea sintezei acetogeninice de tip SCF, un model caracteristic plantelor superioare. În acest sens este prezentat și termenul omolog superior, compusul (XVI) care se găsește ca și compusul (XIV) tot într-o specie de Rapanea (neurophyla). Faptul că Embelia folosește omologul inferior în procesul dimerizării metilante nu exclude posibilitatea ca și Rapanea să facă același lucru cu omologul superior. În orice caz prezența în același taxon a celor doi monomeri constituie un argument în favoarea formării compușilor printr-un proces acetogeninic de SCF. Considerând ultima posibilitate a dimerizării nu ar fi exclus ca ultimii

doi compuși, (XVII) și (XVIII), care se formează unul din celălalt printr-un proces oxidativ hidroxilant. Importantă în cazul de față este existența a două tipuri de grupe metilice. Prima grupă este grupa metilică metoxilică prin care este anulată gruparea fenolică -OH din poziția ocupată de restul alchilic în moleculele embelinei și rapanonei. Cea de-a doua grupă este grupa metilului alchilant al nucleului. Acesta ar putea să fie metilul dimerizant. Spunem, ar putea să fie și nu spunem este deoarece respectivii compuși biodimeri încă nu ne sunt cunoscuți. Cei doi compuși au însă în comun cu embelina și rapanona aceeași structură *p*-benzochinonică și probabil același mecanism de formare (inițial acetogeninic). În legătură cu acest ultim fapt credem că cercetările echipei din München a profesorului Robert Crapetree prin care se constată formarea în condiții abiotice a acetil coenzimei A, s-ar putea să oblige la o reconsiderare majoră importanță atât practică cât și filozofică a sintezei acetogeninice.

Bibliografie

1. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), 46, nr.2, 1995, p. 179
2. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), 48, nr.5, 1997, p. 474
3. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), 48, nr.4, 1997, p. 370
4. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), 47, nr.11, 1996, p. 1196
5. ZAMFIR,M., Rev.Chim.(București), 46, nr.5, 1995, p.516

ANUNȚ

Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și izotopice anunță simpozionul de comunicări științifice cu tema:

"***Progrese în criogenie și separarea izotopilor***", care va cuprinde conferințe plenare și comunicări poster.

Simpozionul va avea loc în data de 14 noiembrie 1997 în stațiunea *Căciulata- Vâlcea.*

Relații suplimentare veți putea obține la telefon :
050 / 733890
050 / 732744 / 156
Fax: 050 / 732746
de la secretarul Comitetului de organizare:
dl. chim. Gheorghe Ioniță

Documentare

CHIMIE FIZICĂ

O nouă metodă în procesele de separare cu membrane: separarea electroosmotică a amestecurilor de lichide. Recent s-a elaborat o nouă tehnică de separare cu ajutorul membranelor, care se bazează pe fenomenul de electroosmoză. S-a reușit să se aplice practic fenomenul pentru separarea azeotropică a amestecurilor de lichide. Metoda are perspective pentru procesele de separare cu ajutorul membranelor. Analizele au arătat că separarea benzenului din amestecul etanol-benzen și dioxan în amestecul dioxan-apă crește odată cu ridicarea temperaturii. De asemenea, procesul de separare crește prin aplicarea unui potențial electric.

JAI, K.A., J. Indian Chem. Soc., **74**, nr. 3, 1997, p. 76

C.C. - A

CHIMIE ANORGANICĂ

250 de ani de vitriol 3: Caracteristicile materialelor de construcție: În această ultimă trecere în revistă a istoriei tehnologiei acidului sulfuric, care a început cu procedeul camerelor de plumb și al variantelor sale până la procedeul de contact aplicat în prezent, se prezintă evoluția materialelor de construcție și efectul lor asupra unor procese din instalația de acid sulfuric. Fabricarea acidului sulfuric este guvernată de echipamentul din care este alcătuită instalația, și, în primul rând, de materialele de construcție. Se examinează relația dintre dezvoltarea materialelor de construcție și utilajelor fabricate în ultimii 30 de ani (răcitoare acide, pompe și ventile, turnuri de uscare și absorbție eliminare ceață, convertoare).

ANON., Sulphur, nr. 251, 1997, p. 47

C.C. - A

CHIMIE ORGANICĂ

Solubilitatea componenților gazului de sinteză în amestecul de alcooli grași în condițiile sintezei metanolului. S-a măsurat solubilitatea componenților gazului de sinteză: hidrogen, monoxid de carbon, dioxid de carbon și azot într-un amestec de alcooli grași ca și în alcooli puri: cetil, stearil și benzil în condițiile sintezei metanolului la temperatură și presiune joasă în fază slurry, de exemplu, la temperaturi între 453 și 513 K și presiunea parțială a gazului până la 7MPa. Solubilitățile gazelor s-au exprimat prin constantele Henry. Efectul temperaturii asupra solubilității gazelor s-a corelat cu căldurile molare de absorbție.
NOWICKI, L., STELMACHOWSKI, M. și KOTOWSKI., Przemyst Chemiczny, **76**, nr. 8, 1997, p. 335

POLIMERI

Efectul prepolimerizării catalizatorului de titan și dezactivarea sa la polimerizarea propilenei. S-a cercetat viteza de polimerizare a propilenei în prezența unui catalizator de titan redepus pe suport ($TiCl_3$), care a fost modificat cu o bază Lewis (di-n-butil eter) și activat (precat) sau neactivat (cat). Catalizatorii au fost utilizați într-o suspensie prepolimerizată (70°C, 0,6 MPa) de monomer identic. Viteza inițială de polimerizare a fost mai mare cu catalizatorul precat decât cu catalizatorul cat. S-a constatat că prepolimerizarea depinde de creșterea stabilității cinetice a centrilor activi ai catalizatorului, probabil din cauza prepolimerizării induse de modificarea morfologică a catalizatorului. Constantele vitezei de dezactivare au fost evaluate pentru centrii activi ai fiecărui catalizator examinat.

CZAJA, K. și KROL, B., Polimery, **42**, nr. 7-8, 1997, p. 949

C.C. - A

COROZIUNE

Simularea în laborator cu populații de bacterii naturale. Capacitatea potențială a inerției oțelului inoxidabil în apa de mare naturală este greu de demonstrat și de simulat în condiții de laborator. Pentru cercetare, apa de mare din Marea Baltică a fost adusă în laborator într-un recipient și s-au creat condițiile ecosistemului din mediul marin ambiant. Apele din Marea Baltică diferă de cele din ocean prin conținutul salin mai scăzut și printr-un nivel mai ridicat de oxigen și o temperatură periodică mai joasă. De asemenea, populația microbiană va fi diferită decât cea din apele oceanului. Riscul de coroziune localizată a oțelului inoxidabil se înrăutățește după ce a crescut cu câteva sute de milivolți, simultan cu depunerea și creșterea biofilmului pe suprafața matalului.

CARPEN, L., HAKKARAINEN, T., PAASKA, L., MATTILA, K. și SALKINOJA-SALONEN, M., Pitture e Vernici, **73**, nr. 14, 1997, p. 17

C.C. - A

MEDICAMENTE

Prepararea paracetamolului pur pentru comprimarea directă a aglomeratului sferic. Se cunoaște că paracetamolul are o slabă capacitate la comprimare. În prezent pe piață nu se găsesc comprimate (tablete) de paracetamol pur. În acest scop s-au elaborat noi tehnologii pentru comprimarea paracetamolului prin aplicarea

procedeului de aglomerare sferică. Mecanismul de formare a particulelor policristaline este cu totul diferit de cel uzual pentru "cristale sferice". Mecanismul de formare se presupune că are loc prin precipitarea în picături lichide după faza de separare, similară cu "difuzia cvasiemulsiei" descrisă de Kawashima. Cercetările s-au efectuat cu diverse asociații de lichide în proporții diverse. Cele mai bune rezultate s-au obținut cu tetrahidrofuran, hexan și cloroform sau clorură de metilen. Rezultatele au arătat importanța unor factori ca: densitatea relativă a fazelor diferitelor lichide, cantitatea acestora, temperatura și viteza de rotație a agitatorului. Rezultatele cercetărilor vor fi introduse la condiționarea paracetamolului.

ETTABIA, A., JOIRIS, E., GUYOT - HERMANN, A-M. și GUIOT, J.-C., Pharmazeutische Industrie, **59**, nr. 7, 1997, p. 625

C.C. - A

MANAGEMENT

Concurența în managementul cercetării-dezvoltării. Se indică o tehnică simplă pentru managementul C-D al companiilor farmaceutice. Se argumentează că succesul companiilor farmaceutice se identifică cu proiectele de C-D. Intensa dar competenta transparență în C-D farmaceutică, poate influența pozitiv dezvoltarea inovativă a produselor pe termen lung. Metodologia prezentată ca model de decizie în teoria financiară se trasferă către domeniul deciziilor de investiție în C-D (Capital Asset Pricing Model). Al doilea element prezintă conceptul de portofoliu, care este capabil de o evoluție relativă pentru diferitele proiecte conform cu riscurile și schimbările intervenite pe piață. Se sugerează să se abandoneze proiectele care prezintă performanțe medii scăzute și să se concentreze pe puține proiecte dar promițătoare mai târziu și în perioadele de expansiune a C-D. În concluzie, companiile din industria chimico-farmaceutică vor trebui să dezvolte o structură de investiții legată cât mai mult de managementul de C-D, investiții mai mari în proiectele de vârf și puține investiții în cele cu performanțe mici.

DREGER, C., Die Pharmazeutische Industrie, 59, nr. 7, 1997, p. 548

C.C. - A

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1997 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ȘI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

S.C. HOMEOTERAPIE FITOTERAPIE GALENICE S.A.
Str. Intrarea Serelor nr. 2A, sector 4, Bucureşti
TEL.: 6365904-6363135-3122022
TEL.: 6181434 FAX: 6752808

Vă recomandă noul său produs:

❖ *REDIGEST* ❖

exclusiv natural, conţinând armurariu şi cuticulă de pipotă, desăvârşit complement alimentar la hrana noastră zilnică, substituent polienzimatic, indicat în:

- gastrite, duodenite, colite, colicistite;
- ulcer gastroduodenal;
- tulburări litiazice biliare şi renale;
- hepatite, ciroze, stări inflamatorii ale ficatului;
- alimentaţii necorespunzătoare;
- suferinţe şi disconfort asociate cu aciditate, acreală sau gust metalic, arsuri, dureri abdominale, balonări, crampe, diaree, constipaţie, alergii alimentare

Levănţica

(Lavandula angustifolia)

Formule complexe

Datorită principiilor active pe care le conţine, levănţica participă şi la o serie de amestecuri de plante medicinale, amestecuri care s-au dovedit a avea o contribuţie remarcabilă în tratarea diferitelor boli.

Ca urmare, este recomandată în principal, pentru următoarele afecţiuni:

1 - Laringită acută şi cronică

Rp. Flori de levănţică (Flores Lavandulae); flori de muşeţel (Flores Chamomillae); iarbă de cimbrişor (Herba Serpylii); iarbă de cimbru (Herba Thymi); iarbă de rozmarin (Herba Rosmarini) - în părţi egale.

- infuzie obţinută din 2 linguri amestec de plante la 1 L de apă clocotită într-un vas cu gura largă,
- se fac două inhalaţii pe zi, una dimineaţa şi una seara.

2. - Astm bronşic

Rp. Flori de levănţină (Flores lavandulae) 10g, frunze de salvie (Folium Salvie) 10 g, iarbă de trei fraţi pătaţi (Herba Violae Tricoloris) 40 g, flori de muşeţel (Flores Chamomilae) 40 g.

- infuzie obţinută din o lingură de amestec de plante la o cană de apă clocotită.
- se bea o cană pe zi de către copii şi 2 căni adulţi, porţionată în mai multe reprize.

3.- Stomatită de natură alergică

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 10 g, iarbă de mentă (Herba Menthae) 10 g, flori de mușețel (Flores Chamomillae) 20 g, flori de talpa gâștii (Flores Leonuri) 20 g, iarbă de trei frați pătați (Herba Violae Tricoloris) 40 g

- infuzie obținută din o lingură amestec de plante la o cană de apă clocotită
- se beau 2-3 căni pe zi, timp de o săptămână

4. Gingivită

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 20 g, frunzele nalbă mare (Folium Althaeae) 20 g, Rădăcină de tătănească (Radix Simphyti) 20 g, rădăcină de cerenrel (Rhizoma Gei) 40 g.

- infuzie obținută din o lingură amestec de plante la o cană de apă clocotită.
- se folosește pentru gargară având grijă să fie atinsă toată cavitatea bucală.

5. - Amigdalită

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae), flori de mușețel (Flores Chamomillae), iarbă de cimbrișor (Herba Serpyli) - în părți egale.

- infuzie obținută din 2 linguriță amestec de plante la o cană de apă clocotită.
- se folosește pentru gargară.

6 - Colici abdominale pe fond nervos

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 10 g, flori de coada șoricelului (Flores Millefolii) 10 g, sunătoare (Herba Hyperice) 10 g, frunze de mentă (Folium Menthae) 15 g, rădăcină de valeriană (Radix Valerianae) 20 g, iarbă de talpa gâștii (Herba Leunari) 30 g, fructe de fenicul (Fructus Foeniculi) 5g.

- infuzie obținută din o lingură amestec de plante la o cană de apă clocotită
- se beau 1-2 căni pe zi.

7 - Vomismente (vărsături)

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 10 g, flori de mușețel (Flores Chamamillae) 30 g, fructe de chimion (Fructus carvi) 30 g, rădăcină de valeriană (Radix Valerianae) 30 g

- infuzie obținută din o lingură amestec de plante, la o cană de apă clocotită.
- se beau 1-2 căni în mai multe reprize.

8 -Colică și calculoză biliară

- Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 10 g, flori de coada șoricelului (Flores Micellefolii) 10 g, frunze de mentă (Folium Menthae) 15 g, sunătoare (Herba Hyperici) 10 g, fructe de fenicul (Fructos Foeniculi) 5 g, rădăcină de valeriană (Radix Valerianae) 20 g, talpa gâștii (Herba Leanuri) 30 g.

- in fuzie obținută din o lingură de amestec plante la o cană de apă clocotită
- se beau 2 căni călduțe pe zi.

9 - Colică renală

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 10 g, rădăcină de valeriană (Radix Valerianae) 10 g, rizom de pir medicinal (Rhizama Graminis) 20 g, mătase de pormub (Stigmata Mayalis) 30 g, conuri de hamei (Stromholi Lupuli) 30 g.

- infuzie obținută din 4 linguri amestec de plante la 1 L de apă clocotită
- cantitatea rezultată se bea porționat în cursul unei zile.

10 - Nefrită

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 50 g, iarbă de cimbrișor (Herba Serpylii) 50 g

- infuzie obținută din 2 linguriță amestec de plante, la o cană de apă clocotită
- se folosește pentru gargară.

11 - Sedativ în afecțiuni nevoase

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 10 g, frunze de rainiță (Folium Malissae) 20 g, frunze de mentă (Folim Menthae) 20 g, flori de tei (Flores Tiliae) 30 g, conuri de hamei (Strobuli Lupuli) 20 g

- infuzie obținută din 2 linguriță amestec de plante la o cană de apă clocotită
- se beau 2 căni pe zi; una în cursul zilei iar cealaltă înainte de culcare.

12 - Degerături

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae) 20 g, iarbă de rosmarin (Herba Rosmarini) 20 g, iarbă de talpa gâștii (Herba Leonuri) 20 g, flori de tei (Flores Tiliae) 10 g, Iarbă de coada șoricelului (Herba Millefolii) 30 g.

- infuzie obținută din 300 g amestec plante la 3 L de apă.

• se aplică comprese pe zonele în suferințe.

13 - Răni

Rp. - Flori de levănțică (Flores Lavandulae), frunze de mentă (Folium Menthae), frunze de salvie (Folium Salvie), petale de trandafir (Flores Damascenae), iarbă de cimbrișor (Herba Serpylii), fructe de ienuper (Fructus Juniperi) - în părți egale -

• macerat obținut din o mână de amestec de plante la 1L de oțet de vin, care se lasă în repaus 7 zile. Se strecoară prin presare și se completează cu oțet la 1L.

• se fac băi repetate, ele având o acțiune calmantă, antiseptică și cicatrizantă.

Bibliografie

1. CIULEI, I., GRIGORESCU, E., STĂNESCU, U., Plante Medicinale, Fitochimie și Fitoterapie, **2**, Ed. Medicală București, 1993
2. PĂUN, E., Sănătatea Carpaților - Farmacia din cămin, Ed. F&Stil Commerce, București, 1993
3. *** Chem. Abstr., **123**, 81817c
4. *** Chem Abstr., **123**, 18014a
5. *** Chem. Abstr., **111**, 230138b
6. *** Chem. Abstr., **111**, 230158b
7. *** Chem. Abstr., **122**, 155420j
8. *** Chem. Abstr., **122**, 63960w
9. *** Chem. Abstr., **96**, 3536x
10. *** Cem. Abstr., **102**, 106670u
11. *** Cem. Abstr., **113** , 165123g
12. *** Cem. Abstr., **97**, P 115321 a
13. *** Cem. Abstr., **114**, 244265d
14. *** Cem. Abstr., **102**, 110173r
15. *** Cem. Abstr., **103**, 119958d
16. *** Cem. Abstr., **115**, P 69848t

Liliana Manea

BREVET

Procedeu pentru obținerea unui catalizator folosit la hidrogenarea selectivă, la cald, a acetilenei din grupele de piroliză

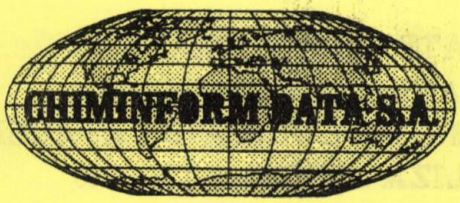
Brevet RO nr. 106849
Int. Cl.[5] B01 J 23/44

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui catalizator pe bază de paladiu pe suport de alumină, pentru hidrogenarea selectivă, la cald, a acetilenei din gazele de piroliză.

Principiul de bază al invenției se referă la impregnarea unui suport de eta (gamma) - alumină fasonată sub formă de extrudare cu proprietăți fizico-structurale bine determinate, cu soluții diluate ale sărurilor componentei prin metoda recirculării, urmată de uscare și reducere în curent de hidrogen.

Catalizatorul obținut conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- o dispersie avansată a paladiului;
- are o bună rezistență mecanică;
- asigură o activitate și selectivitate ridicate, pentru durate mari de funcționare în procesul de hidrogenare la cald a acetilenei din grupele de la piroliză.



CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN
CERCETAREA DOCUMENTARĂ
ŞTIINŢIFICĂ-TEHNOLOGICĂ-DE AFACERI
ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR

ACREDITAREA LABORATOARELOR DE ÎNCERCĂRI CONFORM SR EN 45000

Compartimentul certificarea calității și acreditarea laboratoarelor din CHIMINFORM DATA S.A vă stă la dispoziție cu prestarea asistenței tehnice pentru acreditarea laboratoarelor de încercări din întreprinderea dumneavoastră conform Normelor SR EN 45000

Integrarea României în Uniunea Europeană impune acreditarea laboratoarelor de încercări la nivelul normelor europene (EN) și internaționale care vă oferă următoarele avantaje:

- *dreptul de a efectua încercări acreditate*
- *rapoarte de încercări recunoscute pe plan mondial*
- *protecție suplimentară privind răspunderea juridică*
- *credibilitate sporită și un plus de clienți*
- *reduceri de taxe de asigurare și asistență medicală*
- *rapiditate în obținerea certificatelor de conformitate*

Specialiștii CHIMINFORM DATA S.A. vă ajută la întocmirea MANUALULUI CALITĂȚII, PROCEDURILOR ȘI INSTRUCȚIUNILOR DE LUCRU

COMPETENȚĂ, PROMPTITUDINE, PREȚURI ACCESIBILE !

De curând, CHIMINFORM DATA S.A. a înaintat la M.C.T. studiul "Acreditarea laboratoarelor de încercări ale produselor chimice". Puteți achiziționa copii plătind numai reproducerea lor.

Adresa noastră este:
Calea Plevnei nr. 139, 77131 București 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 615 63 09; 637 66 25;
637 66 95; 637 67 70; 637 67 75
fax: 40+(0)1 222 91 65

CHIMINFORM DATA S.A.

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN
CERCETAREA DOCUMENTARĂ
ȘTIINȚIFICĂ-TEHNOLOGICĂ-DE AFACERI
ȘI ANALIZA INFORMAȚIILOR

CERTIFICAREA CALITĂȚII CONFORM SR EN ISO 9000

Compartimentul certificarea calității și acreditarea laboratoarelor din CHIMINFORM DATA S.A vă stă la dispoziție cu prestarea asistenței tehnice pentru certificarea sistemului calității din întreprinderea dumneavoastră conform Normelor SR EN ISO 9000

Integrarea României în Uniunea Europeană impune certificarea calității produselor la nivelul normelor europene (EN) și internaționale (ISO) care vă oferă următoarele avantaje:

- *promovarea produselor pe piața externă*
- *eliminarea unor încercări și verificări costisitoare în străinătate*
- *reducerea timpului de contractare a produselor / serviciilor*
- *nivel superior de încredere din partea clienților*

Specialiștii CHIMINFORM DATA S.A. vă ajută la întocmirea MANUALULUI CALITĂȚII, PROCEDURILOR ȘI INSTRUCȚIUNILOR DE LUCRU

COMPETENȚĂ, PROMPTITUDINE, PREȚURI ACCESIBILE !

Abonați-vă la buletinul trimestrial "Probleme de calitate" editat de CHIMINFORM DATA S.A. din anul 1992.

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR INFORMÁCIÓS 1883

Adresa noastră este:
Calea Plevnei nr. 139, 77131 București 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 615 63 09; 637 66 25;
637 66 95; 637 67 70; 637 67 75
fax: 40+(0)1 222 91 65

AZUR Company

PRODUCES AND SELLS:

- synthetic resins
  - alkyd
  - melamine
  - indenes
  - carbamide
  - vinyl - acryl
- primers, dyes, enamels and lacquers
  - wood and metal
  - construction
  - furniture finishing: glassy, mat and silky
  - road markings
  - acryl-polyurethane types for cal metallic dyes
- Putties and thinners
- Soaps
- Glass fibre reinforced polyesters
- By cash payment discount will be granted

TIMIȘOARA

1-3, Constructorilor B-v.
1900, Timișoara, Romania
Phone: (004) 056/222139; 208250
Fax: (004) 056/222179
Telex: 71202

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58

E 1446 FF
8 000000 471437

Septembrie 1997, vol. 48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (9) - 1997
ISSN 0034 - 7752

CHIMINFORM DATA S.A.

REVISTA DE CHIMIE

9 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING — MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti • România

septembrie 1997
vol. 48, pag. 749-846
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (9) 749-846 (1997)
ISSN 0034-7752

9

COLEGIUL DE REDACŢIE :
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, NELIA MIHĂILĂ, MIHAI PARASCHIV, MARIUS PECULEA, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

M. FLORESCU	753-756	Universalitatea ştiinţei
Al. DOBROIVICESCU	757-764	Posibilităţi de reducere a irevesibilităţii proceselor de lucru ale instalaţiilor criogenice
M.G. PAVELESCU	765-772	Controlul operării optime în instalaţiile de reconcentrare a D_2O
H. PAVEN	773-779	Interacţiuni de cuplaj şi reguli de selecţie morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelectrică liniară. IV. Cuplaje compozite
VERONICA POP şi Gh. MARCU	780-784	Caracterizarea unor heteropolianioni complecşi conţinând heteropoliwolframatul criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ ca ligand
I. SIMINICEANU şi FLORINA UNGUREANUI	785-791	Reformarea metanolului cu vapori de apă. I. Studiu termodinamic
T. DEHELEANU, R. VÂLCEANU, CHANG-MING HU şi JIN XIN XIAO	792-799	Fluorotenside pe bază de săruri cuaternare de amoniu
CAMELIA GEORGETA CĂLIN	800-801	Condensarea 1,6 bis-fenilalcandionelor cu furfurol
MIHAELA TEODORESCU, I. SITARU, V. GEORGESCU , M. VASS şi VALERIA POCOL	802-807	Caracterizarea catalizatorilor oxidici bimetalici utilizaţi în reacţia de oxidare totală a benzenului. II. Catalizatori oxidici de tip Cu-Cr suportaţi pe alumină şi alumosilice
Al. SZÉP, MARIA IVANCIUC, I. BALASANIAN şi CORINA STROIE	808-813	Valorificarea catalizatorului uzat de la sinteza amoniacului
MARIA NICOLA şi MIA ZAHIU	814-819	Depoluarea electrochimică a apelor reziduale cu încărcătură de ioni Cr (VI)
E. GRÜNWALD, CSABA VARHELYI şi ANA ZIMAN	820-830	Zincarea electrolitică a pieselor şi reperelor obţinute din pulberi sinterizate
SULTANA CIOLAC, ECATERINA VASILESCU, G. MORCAN şi S. IVĂNESCU	831-837	Coroziunea titanului şi a unor aliaje neconvenţionale de titan în soluţie Ringer. I. Evaluări din teste de scurtă durată
M. ZAMFIR	838-844	BIOTEHNOLOGIE Procese metilante. VII.

Anunţ 772, 799, 819 • Cronică • Documentare 845 •

CONTENTS

M. FLORESCU
Universality of Science 753

Al. DOBROIVICESCU
Some ways of Reducing the Irreversibility of the operating Processes in Cryogenic Refrigeration Systems 757

M.G. PAVELESCU
Simulation and Optimal Operation of a Heavy Water Upgrading Plant 765

H. PAVEN
Coupling interactions and morphorheological rules in solid binary composites with linear viscoelastic behaviour. IV. Composite complings 773

VERONICA POP, Gh. MARCU
Characterization of Some Complexe. Hateropolyanions Containing Heteropolitungsttate Cryptate $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18}$ as Ligad 780

I. SIMINICEANU, FLORINA UNGUREANUI
Methanol-Steam Reforming. I. A Theromodynamic Study 785

T. DEHELEANU, R. VÂLCEANU, CHANG-MING HU, JIN XIN XIAO
Fluorotensides Based on Quaternary Ammonium Salts 792

CAMELIA GEORGETA CĂLIN
Condensation of (1,6-Diketones with Aromatic Aldehydes 800

MIHAELA TEODORESCU, I. SITARU, V. GEORGESCU , M. VASS VALERIA POCOL
Characterization of Bimetallic Oxidic Catalysts Used in Benzene Total Oxidation Reaction 802

Al. SZÉP, MARIA IVANCIUC, I. BALASANIAN, CORINA STROIE
Utilization of the Spent Catalyst from the Ammonia Synthesis 808

MARIA NICOLA, MIA ZAHIU
Electrochemical Treatment of the Waste Waters Having Cr (VI) Ions Content 814

E. GRÜNWALD, CSABA VARHELYI, ANA ZIMAN
Electrochemical Galvanizing Parts and Stems made up of Sintered Powders 820

SULTANA CIOLAC, ECATERINA VASILESCU, G. MORCAN, S. IVĂNESCU
The Corrosion of Titanium and Unconventional Titanium Alloys in Ringer Solution 831

M. ZAMFIR
Biotechnology
Methylating Process (VII) 838

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

M. FLORESCU
L'universalité de la science 753

Al. DOBROIVICESCU
Des possibilitées pour la réduction de la irréversibilité des processus de travail dans les installations criogeniques 757

M.G. PAVELESCU
La sur rveillance de l'opération optime dans les installations de reconcentration de la D_2O 765

H. PAVEN
Des interactions de couplage et des règles de selections morphoreologiques dans les composites binaires solides avec comportement visque-elastique linéaire. IV. Des complages composites 773

VERONICA POP, Gh. MARCU
Le caractérisation des hétéropolianions complexes en contenant l'hétéropoliwolframat crypté $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ comme ligand 780

I. SIMINICEANU, FLORINA UNGUREANUI
La réformation du méthanol avec des vapeures d'eau. I. L'étude thermodynamique 785

T. DEHELEANU, R. VÂLCEANU, CHANG-MING HU, JIN XIN XIAO
Fluorotenside conformément aux sels quaternaires d'ammonium 792

CAMELIA GEORGETA CĂLIN
La condesation des 1,6 bis-fenilalcandiones avec furfurol 800

MIHAELA TEODORESCU, I. SITARU, V. GEORGESCU , M. VASS VALERIA POCOL
La caractérisation des catalyseurs oxidiques bimétalliques employés dans la réaction d'oxidation complète du benzol. II. Des cataliseurs oxidiques de type Cu-Cr supportés sur l'alumine et l'alumosilice 802

Al. SZÉP, MARIA IVANCIUC, I. BALASANIAN, CORINA STROIE
La mise en valeur du cataliseur usé par la synthèse de l'ammoniac 808

MARIA NICOLA, MIA ZAHIU
La dépolution électrochimique des aux résidueles chargées aux ions Cr (VI). 814

E. GRÜNWALD, CSABA VARHELYI, ANA ZIMAN
Le zingage électrolytique des pièces et des repères obtenues par des poussières synthérisées 820

SULTANA CIOLAC, ECATERINA VASILESCU, G. MORCAN, S. IVĂNESCU
La corrosion du titan et des alliages nonconventionnelles de titan dans des solutions Ringer. I. Des évaluations dans des testes à courte durée 831

M. ZAMFIR
BIOTEHNOLOGIE 838
Des processus méthilantes. VII

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

M. FLORESCU
Universität der Wissenschaft 753

Al. DOBROIVICESCU
Möglichkeiten zur Reduzierung der Unumkehrbarkeit von Betriebsprozessen der kryotechnischen Analagen 757

M.G. PAVELESCU
Kotrolle der optimalen Operierung in den D_2O-Wiederanreicherungsanlagen 765

H. PAVEN
Kopplungswechselwirkungen und morphorheologische Auswahlregeln bei den linearen festen Verbundstoffen mit linearem zähelastischen Verhalten. IV. Verbundkopplungen 773

VERONICA POP, Gh. MARCU
Charakterisierung von komplexen Heteropolyanionen enthaltend verborgenes Heteropolywolframat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ als Ligand 780

I. SIMINICEANU, FLORINA UNGUREANUI
Wasserdampf-Reformierung von Methanol. I. Studium zur Thermodynamik 785

T. DEHELEANU, R. VÂLCEANU, CHANG-MING HU, JIN XIN XIAO
Fluorotenside auf Basis von quaternären Ammoniumsalzen 792

CAMELIA GEORGETA CĂLIN
Kondensation von 1,6 bis-Phenylalkandionen mit Furfurol 800

MIHAELA TEODORESCU, I. SITARU, V. GEORGESCU , M. VASS VALERIA POCOL
Charakterisierung der bei der Totaloxydationsreaktion von Benzol eingesetzten oxydischen Bimetallkatalysatoren. II. Oxydische Katalysatoren der Type Cu-Cr auf Aluminiumoxyd- oder Aluminosiliziumdioxydträgern 802

Al. SZÉP, MARIA IVANCIUC, I. BALASANIAN, CORINA STROIE
Verwertung des bei der Ammoniaksynthese abgenutzten Katalysators 808

MARIA NICOLA, MIA ZAHIU
Elektrochemische Reinigung der Cr (VII) - ionenhaltigen Abwässer 814

E. GRÜNWALD, CSABA VARHELYI, ANA ZIMAN
Elektrolytische Verzinkung von aus Sinterpulvern gewonnenen Teilen und Einbauten 820

SULTANA CIOLAC, ECATERINA VASILESCU, G. MORCAN, S. IVĂNESCU
Korrosion von Titan und nichtkonventionellen Titanlegierungen in der Ringer-Lösung. I. Bewertungen auf Grund von kurzfristigen Testen 831

M. ZAMFIR
Biotechnologie
Methylierungsprozesse VII 838

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

М. ФЛОРЕСКУ
Университет науки 753

А. ДОБРОВИЧЕСКУ
Возможности уменьшения необратимости рабочего процесса криогенных установок 757

М. ПАВЕЛЕСКУ
Контроль оптимального оперирования в установках переконцентрирования D_2O 765

Х. ПАВЕН
Взаимодействия сцепления и морфологические правила селекции в твёрдых бинарных композитах с вязкоэластическом линейном поведением 773

ВЕРОНИКА ПОП, Г. МАРКУ
Характеризование нескольких комплексных гетерополианионов с содержанием крипто-гетерополивольфрамата $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ в качестве лиганда 780

И. СИМИНИЧЕАНУ, ФЛОРИНА УНГУРЕАНУ
Реформирование метанола с водными парами. I. Термодинамическое исследование 785

Т. ДЕХЕЛЕАНУ, Р.ВЫЛЧЕАНУ, ЧАНЬГ-МИНГ ХУ, ДЖИН СИАУ
Флуортенсиды на основе четвертичной соли аммония 792

КАМЕЛИЯ КАЛИН
Кондеенсирование 1,6 бис-фенилалкандионов с фурфуролом 800

МИХАЕЛА ТЕОДОРЕСКУ, И. СИТАРУ, В. ДЖЕОРДЖЕСКУ, М. ВАС, ВАЛЕРИЯ ПОКОЛ
Характеризование биметаллических окисных катализаторов использованных в реакции тотальной окислении бензола. II. Окисные катализаторы типа Cu-Cr выдерживанные на алюминии и алюмо кремнезёме 802

А. ЗЕП, МАРИЯ ИВАНЬЧУК, И. БАЛАСАНИАН, КОРИНА СТРОЙЕ
Освоение изношенного катализатора в синтезе аммониака 808

Е. ГРЮНВАЛЬД, САБА ВАРЕЛИ, АВА ЗИМАН
Электролитическое цинкование деталей и реперов полученных из спеканных порошков 814

МАРИЯ НИКОЛА, МИЯ ЗАХИУ
Электрохимическое дезагрязнение сточных вод с ионным зарядом Cr (VI) 820

СУЛЬТАНА ЧИОЛАК, ЭКАТЕРИНА ВАСИЛЕСКУ, Г. МОРКАН, С. ИВАНЕСКУ
Корозия титана и нескольких неусловных сплавов титана в растворе Рингер. I. Оценки в тестов короткого срока 831

М. ЗАМФИР
Биотехнология. Метилированные процессы VII 838

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România yy

MIHAIL FLORESCU

Universalitatea Stiinţei

Universalitatea ştiinţei este determinată în mod obiectiv de caracterul universal al legităţilor existente în natură, univers şi societate.

Legile din fizică, chimie şi biologie au un caracter universal. Ele reflectă realităţi din orice parte a Universului.

Principiul universal al teoriei relativităţii restrânse, emis de Albert Einstein în 1949, este inclus în următorul postulat: legile fizice sunt invariante pentru trecerea de la un sistem de inerţie la oricare alt sistem ales arbitrar. Cu privire la teoria relativităţii generale, care este de fapt o teorie a gravitaţiei, caracterul universal al gravitaţiei a fost stabilit încă de Newton şi a stat la baza unor legităţi elaborate ale sistemului planetar, Einstein arată: "Principalul interes euristic al principiului relativităţii generale este că duce la cercetarea unui sistem de ecuaţii care să fie cele mai simple posibile în formularea universal covariantă" [1]. Einstein consideră că "Legea universală a spaţiului fizic trebuie să fie o generalizare a legii care am descris-o" [1]. De altfel, Einstein consideră că "legea naturii este universală" [2]. Aceasta determină ca şi ştiinţa să fie universală.

Deosebit de clară a fost poziţia lui Einstein în ceea ce priveşte caracterul universal al legilor naturii şi necesitatea cooperării internaţionale: "Reprezentanţii ştiinţelor naturii sunt predispuşi la cooperare ştiinţifică prin caracterul universal al studiilor lor [3].

Cercetările realizate în a doua jumătate a secolului XX în laboratoarele cosmice au confirmat caracterul universal al forţelor fizice, care acţionează atât în macrocosmos (forţele gravitaţionale şi electromagnetice), cât şi în microcosmos (forţele tari şi slabe). Hubert Reeves profesor de cosmologie la universităţile din Montreal şi Paris, expunând cele mai noi descoperiri din cosmos consideră că: "Forţele fizice care se conduc după legi precise şi universale, sunt elementele organizatoare" [4]. Aceleaşi forţe fizice acţionează şi în natură. Contrar universului care se modifică permanent, legile fizice nu se schimbă, nici în spaţiu, nici în timp [5].

Se manifestă tot mai mult tendinţa ca filozofia să fie o ştiinţă a "generalului", în timp ce ştiinţa, prin ramurile sale numeroase, are ca obiect "particularul". E. Husserb aprecia aceasta în "Philosophie als strenge Wissenschaft" (1910): "Dezvoltările ce urmează îşi află originea în ideea că cele mai înalte interese ale culturii umane reclamă dezvoltarea unei filozofii riguroase ştiinţifice [6]. Dacă în epoca antică ştiinţa s-a desprins din filozofie, în epoca modernă filozofia manifestă tendinţa de a deveni o ştiinţă a "întregului", a "totului" cum a caracterizat-o Lucian Blaga, care, în lucrarea "Despre conştiinţa filosofică" scria: "Filozoful conştient de vocaţia sa îşi îndreaptă atenţia şi puterea de interpretare spre tot, iar când subînscrie, la un anume câmp de fenomene, el adânceşte numaidecât problemele acestuia, căci prin soluţiile ce le dă, deschide ferestre, într-un fel sau altul şi spre totul existenţei. Soluţiile ştiinţei, luate fiecare în parte, nu au această rezonanţă largă, nu răspund în existenţa privită ca un Tot" [7]. Ruptura dintre general şi particular, dintre tot şi parte duce la reflectarea necorectă a realităţii.

Caracterul de universalitate al ştiinţei rezultă şi din faptul că la realizarea marilor descoperiri ştiinţifice, precum şi la interpretarea fenomenelor naturale şi a proceselor de dezvoltare socială au contribuit numeroşi savanţi din multe ţări. Astfel, în antichitatea grecească, ştiinţa s-a format prin

Ing. MIHAIL FLORESCU, Membru corespondent al Academiei Române. Comunicare la Primul Congres al Asociaţiei Oamenilor de Ştiinţă din România din 23-24 mai 1996

desprinderea de filozofie. Ştiinta ca obiect de studiu separat s-a răspândit în Imperiul roman îndeosebi în Europa. A doua perioadă a fost cea alexandrină, arabă, care cuprinde nordul Africii şi sudul Spaniei. A treia perioadă începe cu Renaşterea în vestul Europei şi continuă să se răspândească, în a patra perioadă, în toată lumea.

La interpretarea fenomenelor naturale şi mai recent cele cosmice, la descoperirile ştiinţifice care au stat la baza dezvoltării economice, a tehnicii şi tehnologiilor, a culturii, şi-au adus contribuţia oameni de ştiinţă din multe ţări. S-au pus bazele teoriilor valabile nu numai pe Terra dar şi în Cosmos.

Teoria atomică a elementelor chimice s-a conturat din secolul al XVIII-lea, odată cu elaborarea de către Lavoisier în 1789 a "Tabelei numenclaturii chimice" [8] şi elaborarea unitară a semnelor de reprezentare a elementelor chimice, eliminând numeroase reprezentări fanteziste. În 1803 Dalton elaborează prima formă a teoriei atomice, care nu a fost acceptată de numeroşi chimişti din epoca respectivă [9]. În 1869 Mendeleev stabileşte legea periodicităţii elementelor chimice şi tabelul elementelor chimice în funcţie de masa atomică, iar Tomkeieff elaborează tabelul pe baza numărului atomic [10]. Tabelul elementelor chimice s-a perfecţionat continuu şi s-au elaborat tabele bazate pe alte proprietăţi fizico-chimice ale elementelor. Bohr şi Thomson au elaborat un asemenea tabel sub formă de scară. În momentul elaborării tabelului de către Mendeleev se cunoşteau 63 de elemente chimice şi a fost întregit, conform prevederilor, cu 92 elemente până în anul 1940. Descoperirea elementelor chimice s-a realizat de-a lungul mileniilor. În antichitate s-au descoperit 9 elemente, în principal metale, numai două elemente în epoca medievală europeană, "goana după aur" a întunecat minţile; odată cu Renaşterea descoperirile curg în cascadă; în secolul XVIII se descoperă 19 elemente chimice, 50 în secolul XIX şi ultimele 10 în secolul XX. Aceste descoperiri au fost realizate de un număr mare de savanţi din Suedia (19 elemente), din Anglia, Franţa, Germania, Italia, Austria [11]. În 1940 sub conducerea savantului american Seaborg se realizează primul element transuranian prin procese de transmutaţie nucleară. Până în 1963 sunt descoperite 11 elemente transuraniene, între 93 şi 103; apoi prin contribuţia unui număr mare de savanţi din fosta URSS şi Germania descopririle se ridică la 109.

După elaborarea tabelului elementelor chimice urmează până la sfârşitul secolului, dezbateri aprinse şi nu puţini savanţi de renume nu acceptă atomismul (Mach, Ostwald, Duhem). Lucrările experimentale executate la începutul secolului XX de Jean Perrin publicate în 1913 în cartea "Les atomes" au marcat definitiv triumful atomismului.

Teoria atomică nu s-a încheiat însă. În primele două decenii ale secolului XX s-au elaborat succesiv modelele atomice de către Thomson, Rutherford, Bohr, Sommerfeld. Descoperirea după anii '30 a particulelor atomice, a nucleului atomic de către Heisenberg, au dus la descoperirea neutronilor şi protonilor în structura nucleului, structura acestora fiind formată din trei quarci, legăturile dintre quarci fiind realizate de gluoni. Cercetările cosmice cu telescoape pe Terra şi recent montate şi pe sateliţi au descoperit în norii interstelari hidrogen şi heliu, carbon şi siliciu, molecule de apă, amoniac, bioxid de carbon, dovedindu-se că atomii şi moleculele sunt aceleaşi ca pe Terra, oriunde în Univers. Teoria atomică este continuu completată, perfecţionată.

Sfârşitul secolului XIX şi începutul secolului XX cunoaşte o adevărată avalanşă de descoperiri teoretice prin contribuţia unui număr impresionant de savanţi din numeroase ţări europene.

În 1865 Maxwell, în Anglia, elaborează teoria electromagnetică a luminii; în 1875 savantul american J.W. Gibbs enunţă legea fazelor, în 1877 Boltzmann, în Austria, elaborează teorema entropiei; în 1895 B.A. Lorentz, olandez, elaborează teoria electronică; în acelaşi an Röntgen descoperă radiaţia X care va avea un rol important în descoperirea atât a tainelor naturii terestre şi universului cât şi în medicină; A.H. Becquerel, francez, în 1896 descoperă radioactivitatea; în 1898 Marie şi Pierre Curie descoperă radiul; Max Planck, în Germania, publică în 1900 teoria cuantică; fizicianul englez Thomson elaborează primul model atomic; în 1905 A. Einstein elaborează teoria relativităţii restrânse; în 1906 Einstein publică teoria fotonică a radiaţiei de lumină; în 1911 Rutherfort elaborează modelul planetar al atomului; în 1913 Bohr, danez, elaborează modelul cuantic al atomului; în acelaşi an fizicianul englez Moseley stabileşte relaţia dintre radiaţia X şi numărul atomic; Einstein publică în 1915 teoria generală a relativităţii; în 1916 A. Sommerfeld, caracterul eliptic al orbitelor electronilor din modelul atomic al lui Bohr; în 1924 Luis de Broglie pune bazele mecanicii ondulatorii; în 1925 W. Pauli, în Elveţia, stabileşte principiul excluziunii; E. Schrödinger, în Austria, fundamentează mecanica ondulatorie stabilind ecuaţia undelor; în acelaşi an Max Bohr interpretează statistic mecanica cuantică; în 1927 W. Heisenberg stabileşte relaţia fundamentală din mecanica cuantică, cunoscută sub numele de relaţia de incertitudine; în 1928 Dirac, în Anglia, elaborează teoria cunatică a electronului; Einstein publică a treia formă a teoriei relativităţii, aceea a

câmpului. În anii '30 până la izbucnirea celui de-al doilea război mondial, se descoperă numeroase particule subatomice și particulele radiațiilor punându-se bazele unei noi și importante științe "Fizica particulelor" cu o largă contribuție internațională.

Discuțiile în jurul mecanicii cuantice au fost de o amploare necunoscută încă în știință. În octombrie 1927 are loc a cincea conferință de fizică a Institutului Solvay cu tema "Electroni și fotoni" la Bruxelles. Participă la dezbateri 29 de savanți, cei mai renumiți fizicieni din Europa și SUA. Au loc dezbateri în jurul "relației de incertitudine" denumire dată de Heisenberg relației fundamentale în mecanica cuantică. Einstein, Schrödinger, de Broglie susțin principiile determinismului, iar Bohr, Heisenberg și Pauli consideră nederminismul ca bază a mecanicii cuantice. Aceste discuții nu s-au încheiat nici acum, la sfârșitul secolului XX. În anul 1949 Bohr a publicat "Discuția cu Einstein asupra problemelor epistemologice din fizica atomică" [13].

După cel de-al doilea război mondial dezvoltarea economică cu efecte în întreaga viață socială, are loc într-un ritm foarte înalt, necunoscut în nici o altă epocă din istoria societății. Știința a avut un rol de seamă în realizarea acestei dezvoltări. La cea de-a 25-a aniversare a publicării lucrării "Funcția socială a științei" a lui J.D. Bernal, în expunerea sa Alexander King, președintele Clubului de la Roma, arăta: "Știința este, desigur, internațională în concept și spirit și în afară de devieri de scurtă durată datorate politicii, ca în cazul "fizicii germane" pe care o preconiza Hitler, a fost întotdeauna internațională. Și întrucât cercetarea științifică este parte integrantă a complexului cunoașterii, nici nu ar putea să nu fie internațională; natura nu cunoaște hotarele trasate de om, legile ei sunt aceleași pretutindeni" [14]. J.D. Bernal a declarat cu aceeași ocazie: "În cursul ultimilor 50 de ani cercetarea științifică s-a transformat dintr-un obiect de lux într-o necesitate a existenței" [15].

Un rol important în cooperarea internațională l-au avut O.N.U. și UNESCO organizații destinate științei și culturii, care au elaborat programele științifice internaționale și au organizat întâlniri științifice cu participarea oamenilor de știință din cele 180 de state componente ale ONU. În acest scop s-au înființat organizații internaționale cum sunt Consiliul de Cercetare a Reacțiilor Nucleare - CERN sau EURATOM. Acestea au o dotare tehnică extrem de costisitoare, cu sute de cercetători de înaltă calificare din toate țările lumii.

Organizația Europeană pentru Cooperare și Dezvoltare, DECD, organizație care cuprinde 26 de țări cu cea mai înaltă dezvoltare economică, a inițiat programe comune în unele domenii ale cercetării științifice.

Comisia Comunității Europene a elaborat două programe comunitare cadru de cercetare, 1987-1991 și 1990-1994, un ghid pentru participanți, cu un număr de 57 programe de specialitate, ca de exemplu: BRIDGE (Biotehnologii), BRITE/EURAM (Tehnologii industriale / materiale avansate), ECLAIR (Tehnologii agro-industriale), ESPRIT (Tehnologii de informații), NETT (Transfer de tehnologii - mediu), SCIENCE (Schimb de cercetători), SPES (Științe economice). Cercetarea reprezintă un factor de costuri din ce în ce mai important pentru întreprinderi. Ciclurile de producție și inovații sunt din ce în ce mai scurte, iar costurile cercetării tehnologice cresc permanent [15].

EUREKA s-a realizat în 1985 din inițiativa franceză și cuprinde 10 țări europene și Comisia Comunității Europene. "Obiectivul său este de a promova în domeniile de înaltă tehnologie o vastă rețea de alianțe între industriile europene", cu scopul "de a plasa în viitorii 5-7 ani industria europeană într-o competitivă poziție pe piața mondială civilă de produse de înaltă tehnologie" [16].

S-au înființat ministere de știință, cercetare și tehnologie, în toate țările și s-au elaborat programe de cercetări pentru dezvoltare.

S-a intensificat cercetarea fundamentală din învățământul superior și academii, susținută prin fonduri alocate de la bugetul statelor. Sunt mai frecvente reuniunile internaționale dintre academii și societățile de știință organizate pe ramuri. A crescut enorm literatura științifică, reviste și cărți.

Revoluția informațională a provocat o explozie de cunoștințe de circulație rapidă prin tehnica ordinatoarelor electronice și a telecomunicațiilor prin sateliți.

Ingineria genetică este în măsură să ridice productivitatea în culturile vegetale și zootehnice, să fie benefică în tratamentele medicale.

Cosmologia, care a fost doar observațională, a devenit științifică datorită extinderii cercetării cu mijloacele tehnice montate pe sateliți. S-a extins posibilitatea de cercetare în Univers. Pătrunderea cercetării științifice în Cosmos a dovedit universalitatea științei.

Cosmologia a fost elaborată în cea mai lungă perioadă istorică comparativ cu celelalte ramuri ale științei, trecând de la magia epocii preistorice la astronomia renascentistă ca, abia acum, la sfârșitul

secolului XX, să devină Cosmologia ştiinţifică, având la bază elaborarea unor teorii cu suport matematic, legalităţile din fizica particulelor şi descoperirile realizate cu aparate de mare tehnicitate (spectrometrice, telescoape, radar etc.), instalate pe Terra, cât şi pe sateliţii artificiali. Legităţile s-au dovedit unice, fenomenele manifestându-se într-o mare diversitate după condiţiile fizice, chimice şi biologice din imensitatea Universului.

Extinderea cercetărilor pe Terra şi în sistemul solar, pătrunderea în spaţiul cosmic, l-a determinat pe H. Reeves să declare: "Observaţiile cele mai recente par să favorizeze scenariul unei expansiuni continui. Universul va fi atunci infinit în dimensiuni şi viaţa sa se va prelungi la infinit".

Faptul că aceste cercetări cosmice se realizează cu aceleaşi tipuri de aparate fizice, doar dimensiunile sunt diferenţiate şi transmiterea datelor este expresia unităţii legilor fizice oriunde în Univers, determină şi universalitatea ştiinţei de la micro la macrocosmos.

Extinderea cercetărilor în microcosmosul fizicii, chimiei şi biologiei printr-o uriaşă reţea de institute de cercetare ştiinţifice precum şi intensificarea cercetărilor fundamentale în universităţi, deschide viitorului mileniu noi posibilităţi de cunoaştere a proceselor, atât de complexe, din microcosmos.

În încheiere reamintesc că cercetarea noului pentru C.D. Neniţescu era un ţel suprem al gândirii umane, ţel pe care l-a exprimat cu înţelepciune şi frumuseţe: "Curiozitatea nestăpânită pentru cunoaşterea fenomenelor naturale, neliniştita goană după nou, la fel de chinuitoare cu nevoia pentru frumos a omului, sentimentul de a participa la o aventură unică, colectivă a minţii omeneşti sunt forţe motrice puternice nu numai în procesul cunoaşterii, dar şi în cel al producţiei" [17].

Concluzii

Caracterul universal al legităţilor ştiinţelor naturii, aşa cum se manifestă pe Terra şi în Cosmos, determină caracterul universal al preocupărilor oamenilor de ştiinţă, relaţiile dintre aceştia, dezvoltarea dialogului ştiinţific şi al cooperării directe, atât în cercetarea ştiinţifică, în descoperirea legităţilor cât şi în dovezile valabilităţii lor.

Bibliografie

1. EINSTEIN, A., Autoportrait, Inter Edition, Paris, 1980, p. 54, 64, 66
2. EINSTEIN, A., Conceptions scientifiques, morales et sociales, Flammarion, Paris, 1952, p. 167
3. CUNY, H., Albert Einstein et la relativitée, Ed. Séghers, Paris, 1961, p. 156
4. REEVES, H., Dernières nouvelles du Cosmos, Seuil, Paris, 1994, p. 35
5. REEVES, H., JOEL DE ROSNAY, COPPENS, Y. şi SIMONNE, D., La plus belle histoire du monde, Seuil, Paris, 1996, p. 41
6. HUSSERB, E., Filozofia ca ştiinţă riguroasă, Ed. Paideia, Bucureşti, 1994, p. 10
7. BLAGA, L., Despre conştiinţa filosofică, Ed. Facla, 1974, p. 55
KING, A., Ştiinta este internaţională, în lucrarea colectivă Ştiinta despre Ştiinţă, Ed. Politică, Bucureşti, 1968, p. 126
9. *** Les Programmes Communautraires de Recherche, Commission des Communautés européennes, 1990
10. DAGOGNET, F., Tableaux et langages de la chimie, Seuil, Paris, 1969, p. 21
11. BANCIU, A.S., Descoperiri epocale în chimie, Albatros, Bucureşti, 1983, p. 53
12. MANDRAVEL C. şi GUŢĂ-VĂLUŢĂ, M., Sistemul periodic al elementelor, Ed. Albatros, Bucureşti, 1982, p. 27
13. BANCIU, A.S., Din istoria descoperirii elementelor chimice, Albatros, Bucureşti, 1981, p. 276
14. SEABORG, G., Les éléments tranuraniens artificiels, Dunod, Paris, 1967, p. 52
15. BOHR, N., Physique atomique et connaissance humaine, Ed. Gautheur Villars, Paris, 1961, p. 35
16. *** EUREKA, programme européen de haute technologie
17. NENIŢESCU, C.D., Orientarea cercetării chimice în ţara noastră, Rev. Chim., (Bucureşti), nr. 8, 1996, p. 465

Intrat în redacţie: 19.06.1996

ALEXANDRU DOBROVICESCU

Posibilităţi de reducere a ireversibilităţii proceselor de lucru ale instalaţiilor criogenice

C.Z.: 621.592

This paper presents some ways of reducing the irreversibility due to heat transfer across a finite difference of temperature and throttling in cryogenic refrigeration systems. This analysis confirms that minimization of the power imput of cryogenic refrigeration systems takes place when the temperature difference between the two gas streams decreases proportionally to temperature in the recuperative heat exchangers.

The decrease of the irreversibility loss, due to throttling in the throttling valve, can be reduced by using an ejector and thus the pressure drop in the throttling valve reduces.

Analiza comportării ciclurilor criogenice la modificarea parametrilor constructivi şi funcţionali [1-4] relevă faptul că analiza exergetică reuşeşte să evidenţieze cu rigurozitate locul, mărimea absolută şi ponderea în consumul de lucru mecanic, pierderile datorate ireversibilităţii interne şi externe a proceselor de lucru, oferind o imagine precisă a influenţei factorilor decizionali asupra performanţelor instalaţiilor.

Pe această bază, se poate acţiona în direcţia reducerii pierderilor cu pondere mare, prin variaţia în cadrul aceleeaşi scheme funcţionale a parametrilor de lucru sau constructivi, iar când acest procedeu nu mai poate conduce la îmbunătăţiri calitative se recurge la modificarea schemei tehnologice.

Analiza funcţionării instalaţiilor criogenice a relevat faptul că, în condiţiile folosirii unor anumite tipuri de aparate, pierderile mari de exergie sunt datorate transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură şi ireversibilităţii laminării.

Minimizarea pierderii de exergie datorată transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură în schimbătorul recuperator

Analiza schimbătorului recuperator al unei instalaţii de refrigerare cu o laminare de tip Linde (fig. 1), scoate în evidenţă că ireversibilitatea internă datorată transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură afectează în mare măsură eficienţa totală a ciclului criogenic.

Conform teoremei Gouy-Stodola, pentru o suprafaţă elementară de schimb de căldură dA, pierderea datorată ireversibilităţii interne a transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură se calculează cu relaţia:

$$d\dot{\Pi}_{\Delta T} = T_o \cdot d\dot{S}_{\Delta T} = T_o \cdot \delta\dot{Q}\,(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_p}) \qquad (1)$$

unde, corespunzător suprafeţei elementare de transfer de căldură dA, $\delta\dot{Q}$ reprezintă valoarea absolută a fluxului căldurii cedate de curentul primar, iar T_s şi T_p temperaturile gazului din curentul secundar şi respectiv primar.

Prof. dr. ing. ALEXANDRU DOBROVICESCU, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Mecanică

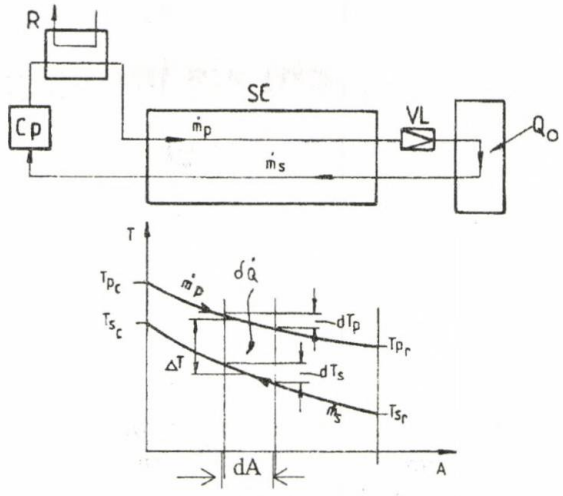


Fig. 1.

Observând că:

$$\delta\dot{Q} = \dot{m}_p \cdot c_{p_p} \cdot dT_p \tag{2}$$

expresia creşterii fluxului de entropie datorat ireversibilităţii transferului de căldură la diferenţă finită de temperatură corespunzător suprafeţei elementare dA, devine:

$$d\dot{S}_{\Delta T} = \dot{m}_p \cdot c_{p_p} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_p}\right) dT_p = \dot{m}_p \cdot c_{p_p} \frac{\Delta T}{T_p \cdot T_s} dT_p \tag{3}$$

Determinarea diferenţei optime de temperatură dintre curentul primar şi secundar de gaz la variaţia temperaturii T_p se realizează din condiţia de minimizare a vitezei de creştere a entropiei $\dot{S}_{\Delta T}$ în schimbătorul recuperator, adică minimul funcţionalului:

$$I = \dot{S}_{\Delta T} = \int_{T_{p_r}}^{T_{p_c}} \frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p} \cdot \Delta T}{T_p \cdot T_s} dT_p \tag{4}$$

în care indicii *c* şi *r* se referă la capătul cald şi respectiv rece al aparatului.

Se observă că fără a impune nici o condiţie restrictivă, soluţia banală a problemei o constituie anularea diferenţei de temperatură ($\Delta T = T_p - T_s$), ceea ce din punct de vedere fizic corespunde unui schimbător recuperator cu suprafaţă infinită.

Cum în general, în cazul proiectării, suprafaţa de schimb de căldură este limitată ca mărime, sau în cazul analizei comportării unui schimbător existent, se va încerca găsirea funcţiei care să exprime diferenţa optimă de temperatură ΔT care să minimizeze expresia (4) pentru o suprafaţă de schimb de căldură (de exemplu pe partea curentului primar (A_p)) precizată.

Se observă că:

$$\dot{m}_p \cdot c_{p_p} \cdot dT_p = k(T_p) \cdot dA_p \cdot \Delta T \tag{5}$$

rezultă că:

$$A_p = \int_0^{A_p} dA_p = \int_{T_{p_r}}^{T_{p_c}} \frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p}}{k(T_p) \cdot \Delta T} dT_p \tag{6}$$

Pentru minimizarea expresiei integrale (4) în condiţiile restricţiei (6) se apelează la calculul

variațional [5].

Minimizarea cu restricții se poate transforma într-una fără constrângeri cu ajutorul metodei multiplicatorilor lui Lagrange.

Astfel cazul se reduce la minimizarea integralei:

$$\Phi = \int_{T_{p_r}}^{T_{p_c}} \left(\frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p} \cdot \Delta T}{T_p \cdot T_s} + \lambda \frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p}}{k(T_p) \cdot \Delta T} \right) dT_p \tag{7}$$

ceea ce duce la rezolvarea ecuației lui Euler:

$$\frac{1}{T_p \cdot T_s} - \frac{\lambda}{k(T_p) \cdot \Delta T^2} = 0 \tag{8}$$

Rezultă că:

$$\Delta T_{opt} = \lambda^{1/2} \left(\frac{T_p \cdot T_s}{k(T_p)} \right)^{1/2} \tag{9}$$

Considerând că diferența de temperatură dintre cei doi curenți ($\Delta T = T_p - T_s$) este mult mai mică decât temperaturile absolute T_p sau T_s, pentru simplificare se poate admite aproximația $T_p \cong T_s$ astfel încât relația (9) devine

$$\Delta T_{opt} = \lambda^{1/2} \frac{T_p}{k(T_p)^{1/2}} \tag{10}$$

Valoarea lui λ se determină din condiția ca ΔT_{opt} să verifice restricția (6).
Se obține:

$$\lambda^{1/2} = \frac{1}{A_p} \int_{T_{p_r}}^{T_{p_c}} \frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p} \cdot dT_p}{k(T_p)^{1/2} \cdot T_p} \tag{11}$$

Înlocuind în expresia (11) valoarea medie, în intervalul de temperatură (T_{pr}-T_{pc}), a coeficientului global de transfer de căldură *k*, se obține:

$$\lambda^{1/2} = \frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p}}{A_p \cdot k^{1/2}} ln \frac{T_{p_c}}{T_{p_r}} \tag{12}$$

Substituind relația (12) în (10) se obține expresia diferenței optime de temperatură dintre cei doi curenți de gaz în funcție de T_p

$$\Delta T_{opt} = \left(\frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p}}{A_p (k \cdot k(T_p))^{1/2}} ln \frac{T_{p_c}}{T_{p_r}} \right) T_p \tag{13}$$

Din relația (13) se observă că $\Delta T_{opt} \equiv ct.T_p$, ceea ce corespunde indicațiilor date de Gifford [6] în analiza sistemelor de refrigerare cu heliu sau Arharov [7].

Analizând procesul de transfer de căldură din schimbătorul recuperator, în scopul evidențierii modalităților de realizare a unei diferențe de temperatură între cei doi curenți de gaz cât mai apropiată de cea optimă (ec. 13), se constată că din ecuația de bilanț termic se obține:

$$\delta \dot{Q} = \dot{m}_p \cdot c_{p_p} \cdot dT_p = \dot{m}_s \cdot c_{p_s} \cdot dT_s \tag{14}$$

care prin integrare duce la determinarea diferenței de temperatură ΔT

$$\Delta T = T_p - T_s = \left(1 - \frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p}}{\dot{m}_s \cdot c_{p_s}} \right) T_p + \frac{C}{\dot{m}_s \cdot c_{p_s}} \tag{15}$$

unde C reprezintă constanta de integrare.

Din ecuația (15) rezultă în continuare:

$$\frac{d(\Delta T)}{dT_p} = 1 - \frac{\dot{m}_p \cdot c_{p_p}}{\dot{m}_s \cdot c_{p_s}} \tag{16}$$

Studiul ecuației (16) indică faptul că, dacă, capacitatea calorică a gazului din curentul primar este inferioară celei a gazului din secundar $(\dot{m}_p \cdot c_{p_p} < \dot{m}_s \cdot c_{p_s})$, *atunci* $\frac{d(\Delta T)}{dT_p} > 0$, adică la scăderea lui T_p diferența de temperatură ΔT se reduce, iar în cazul când $m_p \cdot c_{pp} > m_s \cdot c_{ps}$, diferența de temperatură ΔT crește la scăderea lui T_p $(\frac{d(\Delta T)}{dT_p} < 0)$.

Se observă că schimbătorul recuperator al instalației de lichefiere sau refrigerare de tip Linde (fig. 1), folosind drept agent de lucru aer sau azot și, de asemenea, treapta de laminare a ciclurilor cu detentor, se înscriu tocmai în acest ultim caz având capacitatea calorică a gazului din curentul primar superioară celei a gazului secundar, acest fapt fiind accentuat, în cazul instalațiilor de lichefiere, de extragerea fracțiunii lichefiate și deci de reducerea debitului de gaz din curentul secundar.

La aceste cicluri datorită proprietăților termofizice ale agentului de lucru la scăderea lui T_p, diferența de temperatură ΔT dintre cei doi curenți crește, ceea ce contravine condiției de optim (13).

Se remarcă faptul că în cazul menținerii neschimbate a schemei de funcționare creșterea diferenței de temperatură ΔT la scăderea lui T_p, nu poate fi contracarată în nici un fel prin simpla variație a parametrilor funcționali sau constructivi. Singura modalitate de a reduce pe ΔT pe măsura apropierii de capătul rece al schimbătorului o constituie modificarea schemei tehnologice, fapt care se poate realiza prin prerăcirea curentului primar de gaz cu ajutorul unei instalații frigorifice auxiliare (fig. 2).

Demn de remarcat este faptul că, destinderea unei fracțiuni de gaz într-un detentor dispus în paralel (fig. 3) are și un efect de micșorare a debitului primar $\dot{m}_p$ și implicit a diferentei de temperatură ΔT (ec. 13).

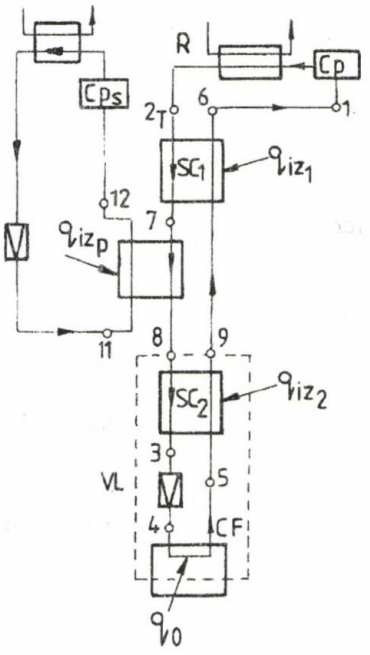


Fig. 2.

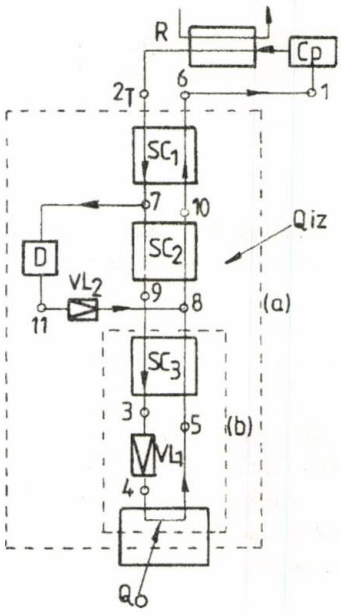


Fig. 3.

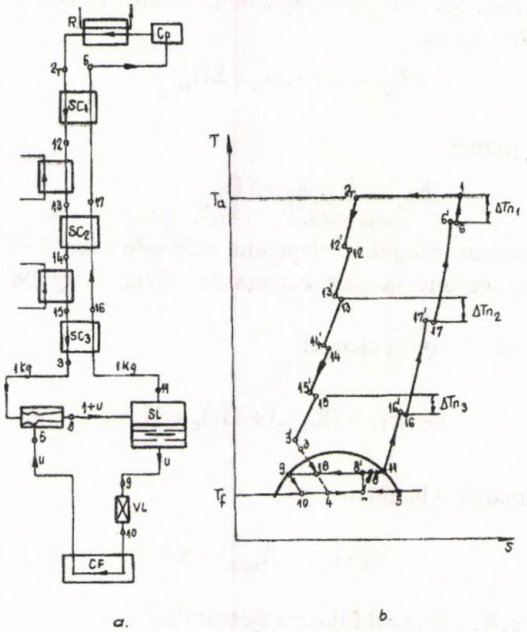


Fig. 4.

Reducerea pierderii datorate ireversibilității laminării prin folosirea ejecției în procesele criogenice

Scăderea pierderii datorate ireversibilității laminării în ventilul de reglaj se poate realiza prin folosirea unui ejector și reducerea în acest mod a căderii de presiune în ventilul de laminare.

Prin acest procedeu se realizează în același timp și creșterea presiunii de aspirație a gazului în compresor, reducându-se mult dimensiunile acestuia și puterea consumată. Dispare astfel interdependența dintre temperatura de vaporizare-condensare și presiunea de aspirație în compresor.

Introducerea ejectorului în sistemele criogenice a fost studiată pentru cazul instalației de refrigerare cu heliu.

Se consideră instalația de refrigerare prin laminare cu heliu, cu două trepte de prerăcire (fig. 4), căreia în treapta de laminare i se înlocuiește ventilul de reglaj VL cu un ejector.

Schema de principiu și procesele de lucru în diagrama T-s ale instalației de refrigerare cu ejecție sunt prezentate în figura 4.

În procesul de refrigerare agentul de lucru parcurge următoarele etape:

- la ieșirea din cel de al doilea schimbător recuperator debitul $\dot{m}_c$ de gaz comprimat din curentul primar se destinde adiabat ireversibil (3-4 (fig. 4,b.)) în ajutajul ejectorului până la presiunea de vaporizare p_o, antrenând cantitatea $\dot{m}_o$ de vapori reci saturați cu starea 5 (fig. 4, b);

- la finele procesului real de amestecare, amestecul format este comprimat adiabat ireversibil în difuzorul ejectorului până la presiunea p_8 (presiunea de aspirație în compresor), stare în care vaporii saturați sunt introduși în separatorul de lichid SL (fig. 4, a);

- în SL se realizează separarea celor două debite - $\dot{m}_c$ care constituie curentul secundar de gaz care circulă prin cele trei schimbătoare recuperatoare SC_1 și SC_2, fiind în continuare comprimat în compresor, și respectiiv $\dot{m}_o$, debitul de lichid saturat cu starea 9 (fig. 4, b) care în urma destinderii în ventilul de reglaj până la presiunea p_o, prin vaporizare realizează efectul de refrigerare.

Astfel se realizează o temperatură de vaporizare (și deci de refrigerare) mai scazută decât cea corespunzătoare presiunii de aspirație în compresor, reducându-se în același timp efectul inițial al ireversibilității laminării în ventilul de reglaj.

Pentru a putea compara și a scoate în evidență performanțele calitativ superioare ale instalației cu ejecție în raport cu cele ale instalației de refrigerare numai prin laminare, se consideră că în ambele cazuri presiunile din curentul primar și respectiv secundar sunt egale. Rezultă deci, că în instalația de refrigerare numai prin laminare, efectul de refrigerare se realizează la temperatura T_{11}, de saturație corespunzătoare presiunii gazului din curentul secundar și că procesele din ambele instalații sunt perfect identice la temperaturi superioare capătului rece al celui de al treilea schimbător recuperator.

Cu această observație, pentru compararea performanțelor celor două scheme de refrigerare, este suficient să fie evidențiate numai pierderile din treapta de laminare - ejecție.

Aplicând ecuația de bilanț exergetic

$$\Sigma E_Q = \Delta E + \Sigma L_t + \Sigma \Pi_{ir_{int}} \tag{17}$$

în cazul considerat (fig. 4), se obține:

$$E_{Q_o} = E_{11} - E_3 + \Sigma \Pi_{ir_{int}} \tag{18}$$

Considerând că în camera de refrigerare elementul răcit este imersat direct în baia de heliu lichid se poate aproxima că $\Delta T_f \cong 0$, condiție în care ecuația de bilanț exergetic (18), pentru 1kg/s de gaz comprimat, devine:

- pentru refrigerare prin laminare și ejecție:

$$e_3 - e_{11} = (|L_{min}| + \Pi_1)_e + \Pi_{ej} \tag{19}$$

- pentru refrigerare numai prin laminare:

$$e_3 - e_{11} = |l_{min}| + \pi_1 \tag{20}$$

în care indicele "e" se referă la cazul folosirii ejectorului.

Termenii bilanțului exergetic se calculează astfel:

$$|L_{min_e}| = |E_{Q_{fe}}| = u(h_5 - h_{10})\left(\frac{T_o}{T_{fe}} - 1\right) \tag{21}$$

unde $u = m_o/m_c$ reprezintă factorul de ejecție:

$$\Pi_{le} = uT_o(s_{10} - s_9) \tag{22}$$

$$\pi_1 = T_o(s_{18} - s_7) \tag{23}$$

$$\Pi_{ej} = T_o((1+u)s_8 - s_3 - us_5) \tag{24}$$

$$|l_{min}| = |e_{Q_f}| = (h_{11} - h_{18})\left(\frac{T_o}{T_f} - 1\right) \tag{25}$$

Randamentul exergetic al treptei considerate, al întregului ciclu de refrigerare și ponderile pierderilor în consumul total de lucru mecanic se calculează cu relațiile:

$$\eta_{Etr} = \frac{|L_{min}|}{e_3 - e_{11}}, \quad \eta_E = \frac{|L_{min}|}{|L|}, \quad \bar{\Pi} = \frac{\Pi}{|L|}$$

în care conform ipotezelor de studiu, lucrul mecanic total consumat de instalație are aceeași valoare pentru ambele scheme.

În stabilirea mărimilor caracteristice procesului de ejecție [8] s-a ținut cont de particularitățile funcționării lor în regimuri criogenice [9].

S-a studiat comportarea treptei de laminare-ejecție a instalației de refrigerare cu heliu, la variația temperaturii de vaporizare $T_o = T_{10} = T_5$, comparativ cu cazul instalației funcționând numai prin laminare până la presiunea de saturație corespunzătoare temperaturii de vaporizare (p_{11} (fig. 4)), în următoarele condiții de lucru: T_o = 2,5...3K, p_{15} = 2MPa, T_{15} = 15K, $p_9 = p_{11}$ = 0,1013 MPa, rezultatele fiind prezentate în figura 5.

Se observă că în condițiile unui același regim de funcționare în treptele de recuperare și subrăcire, în cazul folosirii ejectorului, nivelul de temperatură atins în camera de refrigerare scade de la 4,2K la 2,5K iar randamentul exergetic al treptei de laminare și, evident, al întregii instalații crește cu 20%.

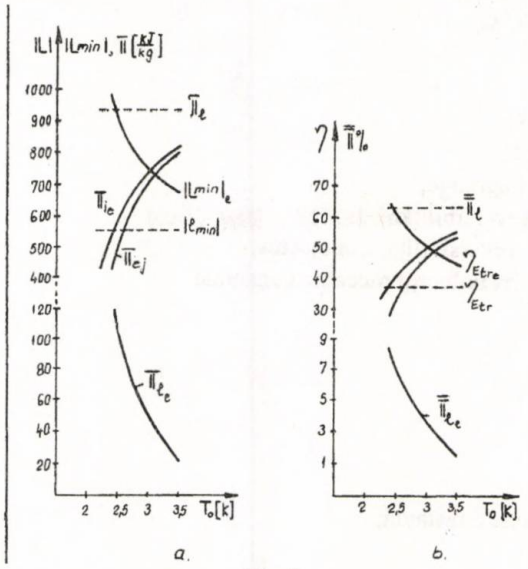


Fig. 5.

Îmbunătățirea gradului de perfecțiune termodinamică se datorează atât reducerii efectului puternic disipativ al laminării în ventilul de reglaj, cât și scăderii temperaturii de refrigerare.

Se remarcă faptul că în condițiile în care procesul funcțional care necesită refrigerarea (de exemplu calculatoare electronice, memorii criogenice, supraconductori, impune funcționarea la un nivel de temperatură de 2-4K, comparația termoeconomică între instalația funcționând în ultima treaptă numai pe baza efectului Joule-Thomson pozitiv și cea la care se adaugă și efectul ejecției scoate în evidență și alte avantaje absolute pe lângă perfecțiunea termodinamică.

În condițiile unei presiuni de aspirație în compresor scăzute, corespunzătoare atingerii prin simpla laminare a temperaturii de refrigerare T_f=2-4K, dimensiunile compresorului cresc rapid devenind practic prohibitive.

Funcționarea schimbătoarelor de căldură recuperatoare pe partea curentului secundar în condiții de vid impun măsuri speciale de etanșeitate.Temperatura mai scăzută a agentului secundar la trecerea prin schimbătoarele recuperatoare coduce la creșterea ireversibilității datorate izolării incomplete.

Concluzii

Analizele termodinamice efectuate pe o gamă largă de cicluri de refrigerare și lichefiere [1-4], cu luarea în considerare a caracteristicilor constructive ale aparatelor componente, au scos în evidență faptul că dezvoltarea și perfecționarea acestora în scopul minimizării consumului specific de energie nu urmărește de fapt altceva decât reducerea permanentă a disipării de energie ordonată, ceea ce aduce un argument important în favoarea concepției ca proiectarea sistemelor complexe să se realizeze cu ajutorul studiilor bazate pe cel de al doilea principiu al termodinamicii în scopul minimizării pierderilor datorate ireversibilității interne și externe a proceselor funcționale.

Notații

A - suprafață de schimb de căldură, m^2;
c - căldura specifică, J/kgK;
$\dot{E}$ - curent de exergie, W;
E_Q - exergia căldurii, J;
SC - schimbător de căldură recuperator;
h - entalpie specifică, J/kg;
p - compresor;
k - coeficient global de schimb de căldură, $W/(m^2K)$;
SL - separator de lichid;
$\dot{m}$ - debit masic, kg/s;
CF - camera frigorifică;

s - entropie specifică, J/(kgK);
T - temperatura absolută, K;
VL - ventil de laminare;
u - factor de ejecție;
$\dot{L}$ - putere consumată, W;
η_E - randament exergetic;
λ - multiplicatorul luiu Lagrange;
Π - pierderea datorată ireversibilității, J;
Π_{ej} - pierderea datorată ireversibilității în ejector;
$\overline{\Pi}$ - ponderea unei pierderi în lucrul mecanic consumat.

Indici

c - cald;
r - rece;
e - ejecție;
p - curent primar, presiune constantă;
i - intrare;
opt - optimum;
s - curent secundar;
f - camera frigorifică;
v - vaporizare;
o - mediul ambiant.

Bibliografie

1. RADCENCO, V. și DOBROVICESCU, A., Rev. Chim., (București), **40**, nr. 4, 1989, p. 30
2. RADCENCO, V. și DOBROVICESCU, A., Rev. Chim., (București), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 448
3. DOBROVICESCU, Al., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 12, 1994, p. 1081
4. DOBROVICESCU, Al., Rev. Chim. (București), **47**, nr. 3, 1996, p. 277
5. HILDEBRAND, F.B., Methods of Applied Mathematics, New-York, Prentice-Hall, 1954
6. GIFFORD, W.E., Proceedings of the 1956 Cryogenic Engineering Conference, Boulder, Colorado, sept. 1956, p. 1
7. ARKHAROV, A. și MARFENINA, I., Ye., Theory and Design of Cryogenic Systems, Moscova, MIR, 1981
8. SUMELINSKII, M.G., Ejectronie holodilnie masini, Gostogisdat, 1961
9. PRAST, G., Philips Tech. Rev., 26, 1, 1965

Intrat în redacție: 24. IV. 1997

MARIAN PAVELESCU
IRINA PREDA

Controlul operării optime în instalațiile de reconcentrare a D_2O

C.Z.: 546.212.02

This paper presents the computer programs elaborated to determine the efficiency of D_2O upgrading plant from NPP Cernavoda and its optimum operation by the right choice of the feed location and top-bottom extraction flow rate for a stated reflux. The soft is currently used in the operation of the moderator and the thermal agent upgrader's systems of the first CANDU reactor in commercial operation in Romania.

Instalațiile de reconcentrare a apei grele sunt indispensabile recuperării D_2O din sistemele destinate păstrării unui nivel de puritate a apei grele în circuitul moderatorului și agentului termic la reactoarele de tip CANDU, atât chimic, cât și izotopic. Realizarea unui nivel normal de puritate în timpul funcționării, caracterizat printr-o conductivitate electrică de 0,1 μS/cm, impune regenerarea periodică a rășinilor schimbătoare de ioni cu procese succesive de deuterare-dedeuterare, care furnizează apă grea de de concentrație scăzută din care trebuie eliminată apa ușoară. De asemenea, colectarea umidității din aer, care conține vapori de D_2O, a pierderilor din trasee și a celor rezultate la manevrarea barelor de combustibil cu mașina de încărcat-descărcat, furnizează o mare parte din volumul de lichid ce trebuie prelucrat în instalațiile de reconcentrare, recuperarea D_2O constituind un obiectiv important în reducerea prețului de cost al kWh. O scădere a concentrației de deuteriu în circuitul moderatorului de 0,1% D_2O produce o reducere a gradului de ardere a combustibilului cu circa 6,4% și, ca urmare, este importantă menținerea ei la un nivel cât mai ridicat, de obicei peste 99,9% D_2O, cu o linie separată de cea a agentului termic datorită nivelului mult mai ridicat al tritiului.

În figura 1a se prezintă cantitățile de apă grea ce au fost procesate în anul 1993 la diferite centrale nucleare CANDU, iar în figura 1b pierderile anuale de D_2O constatate în aceeași perioadă [1].

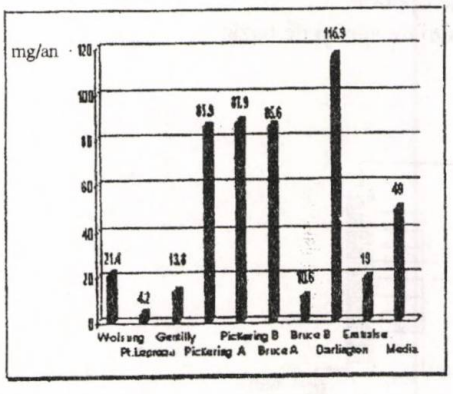


Fig. 1a. Procesarea de D_2O la reactoare CANDU

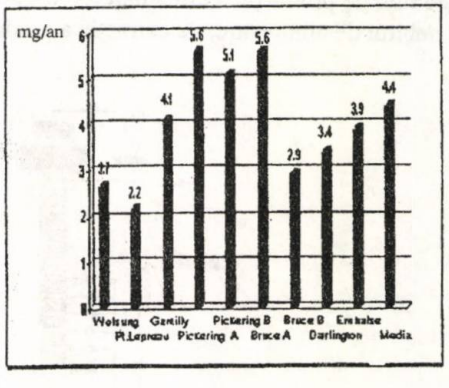


Fig. 1b. Pierderile de D_2O la reactoare CANDU

Dr. ing. MARIAN PAVELESCU și inf. IRINA PREDA, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice și Izotopice (ICSI), Rîmnicu Vâlcea

Scopul lucrării l-a constituit realizarea unui model complex de simulare a funcționării instalației, care să permită determinarea eficienței umpluturii și a modului de operare cu una sau două alimentări concomitente de prelucrare a amestecurilor H_2O-D_2O, care au concentrații inferioare celor prevăzute pentru utilizarea ca moderator și agent termic în circuitele reactorului nuclear. Modelul a servit la determinarea eficienței umpluturii liniilor de reconcentrare ale reactorului nr. 1 de la Cernavodă și operării lor performante. De asemenea s-a putut determina avantajul ridicării eficienței pentru creșterea debitului de D_2O prelucrabil și pentru lărgirea domeniului de concentrație a apei grele uzate ce poate fi prelucrată.

Descrierea modelelor de simulare

Instalația de reconcentrare a reactorului nr. 1 de la Cernavodă utilizează un proces de distilare sub vid pe o umplutură specială B7 realizată în România [3]. Tratamentul termochimic al umpluturii a fost efectuat la ICSI Rm. Vâlcea. Instalația este formată din două coloane în serie, fiecare coloană având 10 tronsoane cu umplutură cu o înălțime de 2,25 m fiecare și un diametru de 800 mm. Pentru eliminarea maldistribuției lichidului pe umplutură la fiecare tronson se colectează lichidul de la tronsonul superior și se redistribuie uniform pe tronsonul inferior. Schema instalației este prezentată în figura 2.

Soft-ul creat, RECONCEN, cuprinde două modele matematice distincte concretizate în programele EFICREC și OPTREC, primul simulând linia de reconcentrare operată la reflux total, iar al doilea situația operării pe producție, cu extracția produselor de vârf și de la bază, primul conținând apa și fiind deșeu, celălalt fiind apa grea recuperată ce va fi returnată în circuitul reactorului.

Programul EFICREC calculează eficiența umpluturii ordonate prin două metode, utilizând formula Fenske și prin metoda din taler în taler [4-6]. Prima metodă permite obținerea unei eficiențe medii pe fiecare coloană utilizând ca date de intrare concentrațiile de deuteriu măsurate la vârful și la baza fiecărei coloane și presiunea măsurată în acele puncte, factorul de separare calculat fiind media geometrică a factorilor la vârful și baza fiecărei coloane. Pentru a verifica datele primare culese din instalație și implicit starea de funcționarea a senzorilor de temperatură și presiune, programul permite determinarea temperaturilor din presiunile măsurate și invers, pentru a observa necorelările între cele două determinări și a elimina în urma etalonărilor instrumentele cu indicație eronată. Metoda din taler în taler prezintă o precizie superioară în măsurarea eficienței, luându-se în considerare variația factorului cu presiunea din taler în taler și determinând eficiența pe tronsoane de coloană, la capetele cărora s-au putut extrage probe și determina concentrația izotopică. În felul acesta cu a doua metodă se poate constata și eficiența pe tronsoane, care variază cu starea umpluturii (depunerea de substanțe hidrofobe poate afecta grav eficiența), cu hidrodinamica lichidului pe umplutură (viteza vaporilor în contracurent cu lichidul și implicit factorul de încărcare a umpluturii, ca și căderea de presiune pe umplutură influențează eficiența acesteia; maldistribuția și curgerile pe pereții coloanelor constituie factori de scădere a eficienței) și cu nivelul concentrațiilor prelucrate (fluidul fiind de fapt un amestec de trei specii moleculare H_2O, HDO și D_2O, factorul de separare depinde de compoziție) [7].

Programul OPTREC, prelucrând eficiențele pe tronsoane calculate anterior permite determinarea pentru regimul de producție a următoarelor mărimi de operare;

- debitul de alimentare, de extracție a produsului de vârf și de bază;

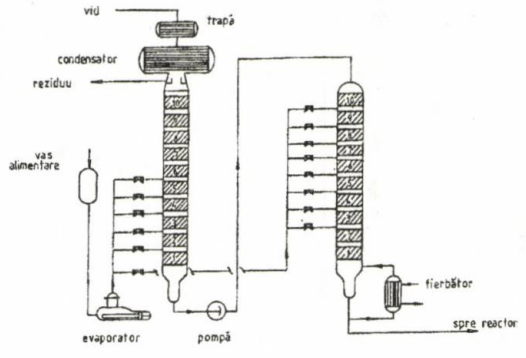


Fig. 2. Schema instalației de reconcentrare

- locul de introducere din seria de 13 locuri posibile de alimentare avute pe fiecare linie de prelucrare a diverselor concentrații;

- domeniul de concentrație care poate fi prelucrat la fiecare din cele 13 puncte de alimentare ale liniei de reconcentrare;

- rapoartele de reflux pentru operare și compararea lor cu rapoartele de reflux minime admise.

Pentru efectuarea calculelor cu programul OPTREC, este necesară măsurarea corectă a următoarelor mărimi ce constituie date de intrare:

- eficiența pe tronsoane de umplutură (indiferent de numărul lor) la un reflux de operare fixat;

- presiunea și temperatura la vârful și la baza fiecărei coloane de separare;

- concentrații dorite pentru produsul de vârf și de bază;

- concentrația deuteriului în amestecul ce trebuie prelucrat pentru fiecare alimentare (s-a luat în considerare operarea cu una sau două alimentări);

- eroarea relativă admisă la închiderea bilanțului izotopic pentru concentrația dorită la vârful coloanei (concentrația deșeului);

- date privind numărul de talere teoretice realizat între fiecare punct de alimentare și punctul de extracție a produsului de bază;

- date privind dimensiunile umpluturii: diametrul, înălțimea tronsonului de umplutură între două deversoare.

Studiul cu programele EFICREC și OPTREC a fost limitat la sistemele binare H_2O-D_2O din rațiuni de simplificare a unei complexități analitice, fără a afecta prezicerea satisfăcătoare a performanțelor reale de operare ale liniei de reconcentrare. Obiectivele studiului au fost de a înțelege corelarea între diverși factori de operare și stabilirea relațiilor între aceștia pentru o operare performantă în condițiile unei eficiențe date.

În figura 3 se prezintă algoritmul programului OPTREC, conținând simularea procesului și procedura de căutare a debitului alimentării, sau a debitelor alimentării (la varianta cu două alimentări concomitente, când $F_2 \neq 0$).

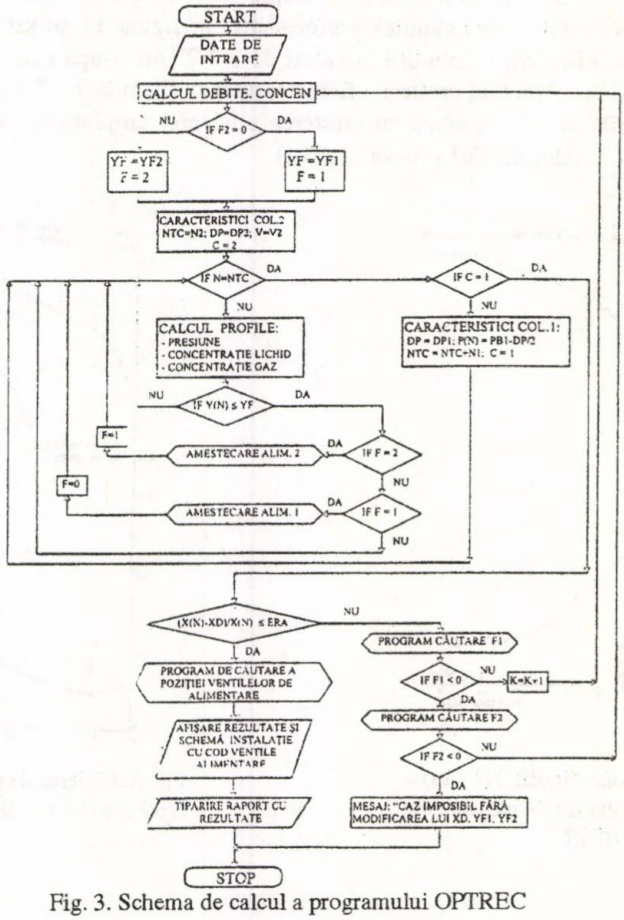


Fig. 3. Schema de calcul a programului OPTREC

Rezultate ale studiului

Din determinările efectuate şi procesate cu ajutorul programului EFICREC s-a găsit că o linie de reconcentrare a apei grele de la Cernavodă prezintă o eficienţă de 5,1 talere teoretice/m şi o cădere de presiune de circa 2 torr/m de umplutură la o încărcare de 2 g/cm^2 . min (600 L/h). Eficienţa depinde de factorul de încărcare aşa cum se prezintă în figura 4, presiunea de lucru la vârful primei coloane fiind de 100 mbar pentru încărcarea de 600 L/h. Eficienţa este exprimată ca talere teoretice pe metru liniar NTT/m, sau ca înălţime a talerului teoretic IETT. Cea mai mare eficienţă este realizată pentru cea mai redusă viteză a vaporilor ascendenţi, aşa cum se observă în figura 5, ceea ce subliniază importanţa timpului de contact a fazelor în schimbul deuteriului la nivelul peliculei de lichid de pe firul umpluturii. Acest timp nu poate fi redus sub o anumită limită, deoarece la o încărcare prea mică de lichid viteza vaporilor creşte din cauza curgerii preferenţiale şi a umplerii insuficiente a spaţiului în care este dispusă umplutura.

Rezultatul principal obţinut cu acest program a fost stabilirea încărcării cu care se poate realiza cea mai bună eficienţă a umpluturii. Aceasta este obţinută la un reflux de 600 L/h, faţă de valoarea de 750 L/h, reflux recomandat de proiectant.Beneficiind de posibilitatea analizei vaporilor extraşi din 8 puncte ale primei coloane şi 8 puncte ale coloanei secunde s-a putut reprezenta forma profilului de concentraţie pe vapori la cele două refluxuri (fig. 6). După cum se observă separarea obţinută pe instalaţie este superioară la refluxul de 600 L/h cu circa 5% D_2O.

Studiul efectuat cu ajutorul programului de simulare OPTREC pentru diverse condiţii impuse produsului de vârf şi de bază în cazul unei linii cu eficienţă medie de 5,1 TT/m au permis trasarea diagramelor din figurile 7 şi 8, care indică debitele optime de operare şi locul alimentării funcţie de concentraţia în deuteriu a alimentării. Limitele concentraţiilor prelucrabile pentru un deşeu de 0,2% D_2O şi un produs de 85-99,9% D_2O sunt prezentate în figura 9.

Programul OPTREC permite verificarea condiţiei de eficienţă ce trebuie îndeplinită pentru a realiza o concentraţie de 0,2% D_2O pentru deşeu şi una de 99,9% D_2O pentru produs. Aşa cum se observă din figura 10 este necesară o eficienţă minimă de 7 TT/m, debitele prelucrabile mărindu-se odată cu creşterea eficienţei. Deoarece creşterea eficienţei medii de la 7 TT/m la 10 TT/m aduce o dublare a debitului prelucrabil este de înţeles importanţa realizării de umpluturi ordonate cu eficienţă mai ridicată şi punerea la punct de procese de tratare termochimică performante. În figura 11 se prezintă situaţia dependenţei debitului prelucrabil de eficienţa umpluturii la valori de 5-7 TT/m. După cum se observă şi aici, debitul prelucrabil se dublează în momentul creşterii eficientei de la 5 TT/m la 7 TT/m. De asemenea, limitele de concentraţie prelucrabilă se extind odată cu creşterea eficienţei umpluturii, indiferent de condiţia pusă pentru concentraţia produselor de vârf şi bază (fig. 12).

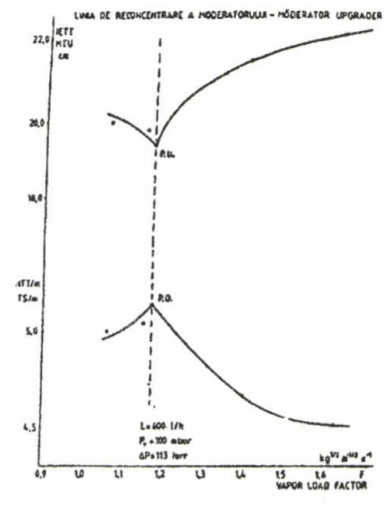


Fig. 4. Eficienţa umpluturii (NTT/m) şi înălţimea echivalentă talerului teoretic (IETT)

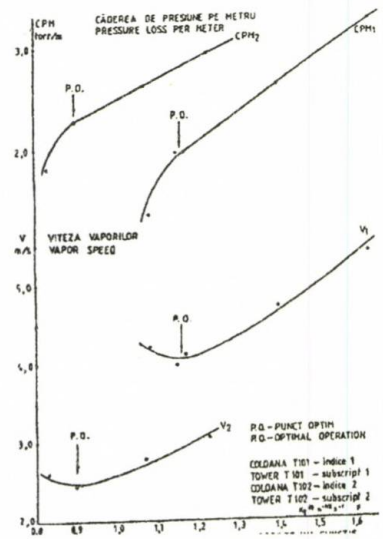


Fig. 5. Căderea de presiune (CPM) şi viteza vaporilor (V) funcţie de factorul de încărcare

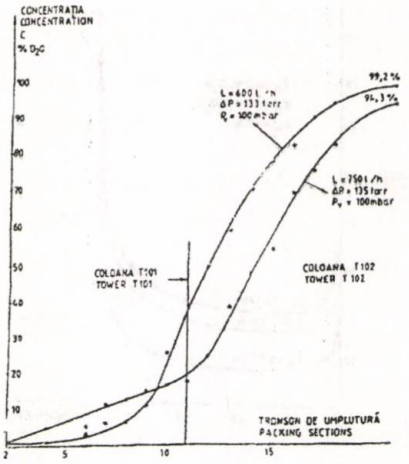


Fig. 6. Profiluri de concentrație pe linia de reconcentrare a moderatorului

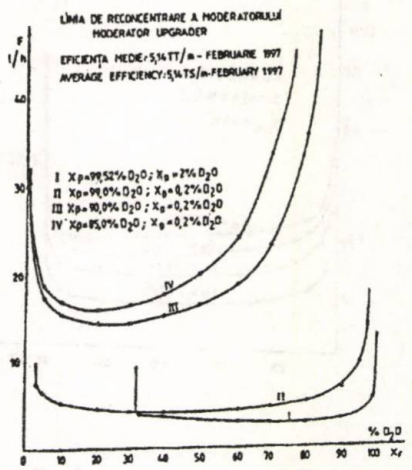


Fig. 7. Debit de alimentare optim funcție de concentrația alimentării

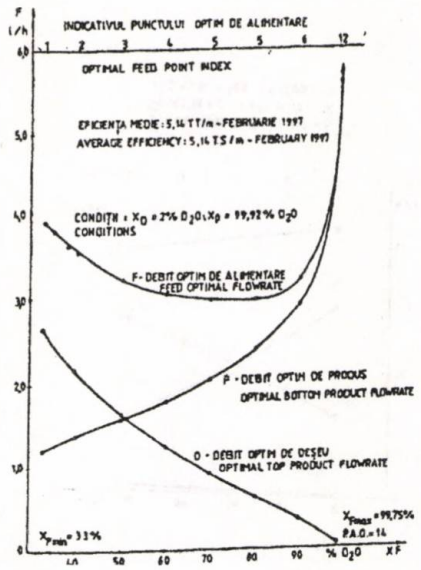


Fig. 8. Operarea optimă a liniei de reconcentrare a moderatorului

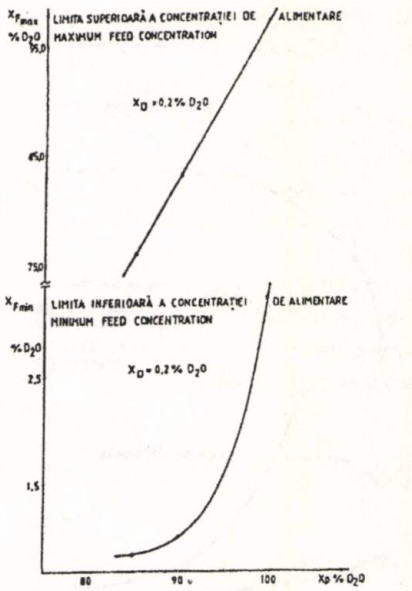


Fig. 9. Limite ale concentrației de alimentare

În cazul utilizării programului OPTREC pentru simularea instalației prevăzute cu două alimentări, se pot stabili debitele optime de alimentare și de extracție la vârful și la baza instalației, precum și locul optim al alimentărilor pentru condiții impuse de concentrație. În figura 13 se prezintă situația pentru cazul X_D=0,2%, X_p=99,9% și o alimentare de 20% D_2O fixată, în cazul unei umpluturi cu eficiența de 10 TT/m. Și în acest caz reiese importanța deosebită a ridicării eficienței umpluturii pentru limitele intervalului de operare optimă.

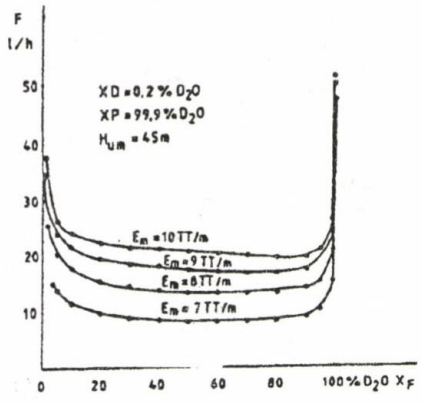


Fig. 10.Diagrama de operare la eficienţe izotopice mari

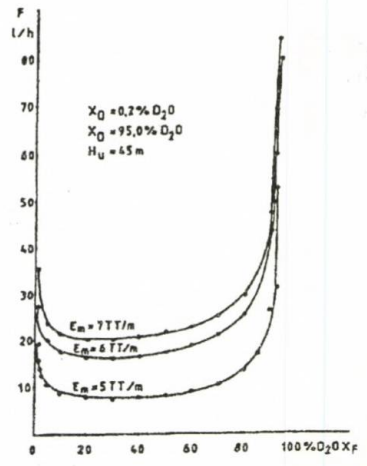


Fig. 11. Diagrama de operare la eficienţe izotopice mici

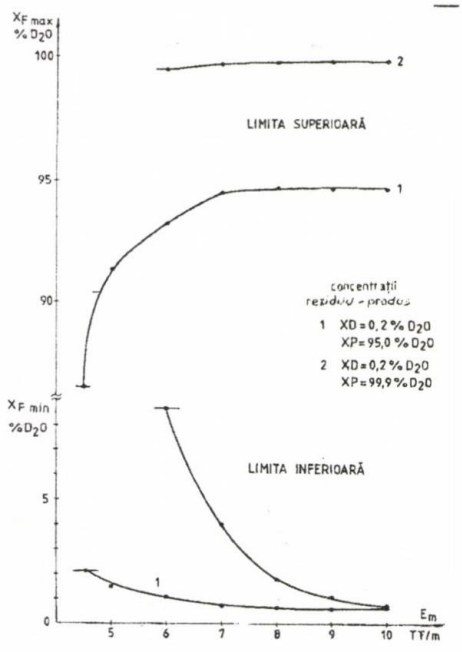


Fig. 12. Domeniul de prelucrare la operare cu o alimetare

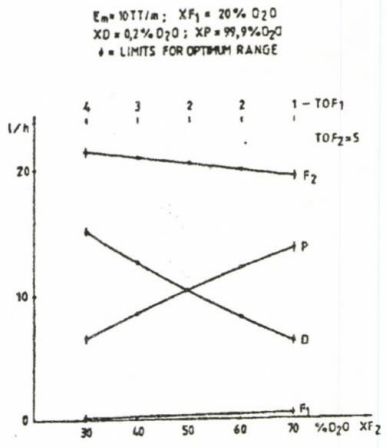


Fig. 13. Domeniul de prelucrare la operare cu alimentare dublă

Concluzii

Programele de calcul create pentru operarea unei instalaţii de reconcentrare cu una sau două alimentări la reactorul nr. 1 de la Cernavodă, permit determinarea debitelor de produse ce trebuie extrase şi debitul optim de alimentare împreună cu locul de introducere în instalaţie pentru o concentraţie fixată de amestec H_2O-D_2O ce trebuie prelucrat în condiţii stabilite de concentraţie a produselor. Aplicarea modelelor utilizând calculatoare personale indică o scurtare a duratei de intrare în regim staţionar a instalaţiei la schimbarea frecventă a concentraţiei amestecului procesat şi o bună predicţie a problemelor observate în operarea de zi cu zi.

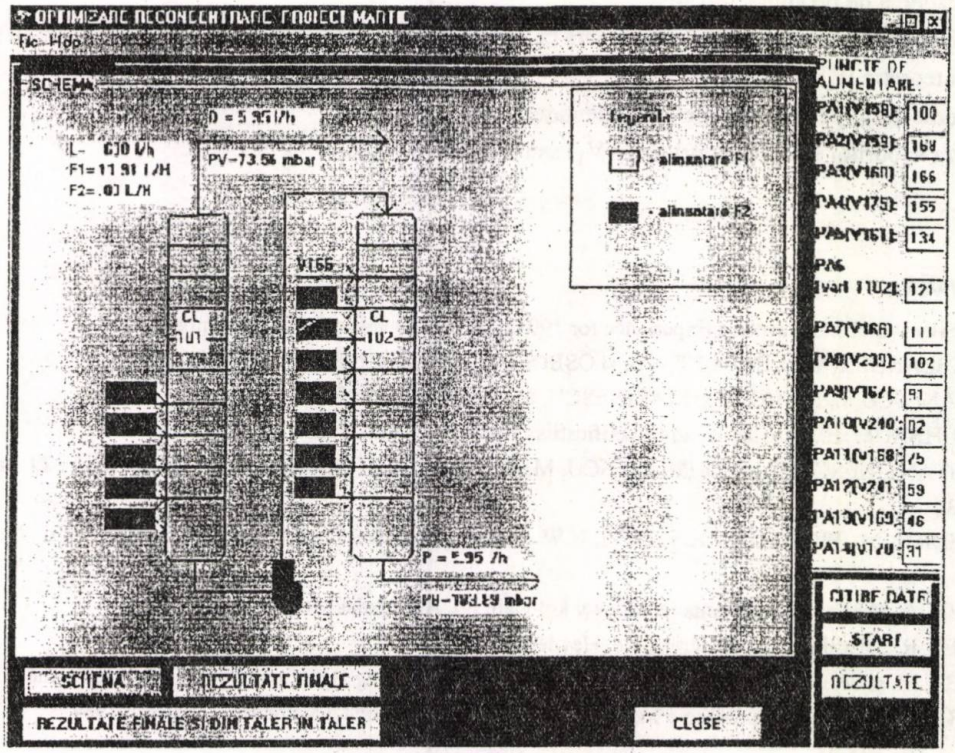


Fig. 14. Rezultate obținute cu programul OPTREC

Programele au fost concepute a rula sub mediul de operare Windows (versiune 3.11 sau 95), interfața grafică de care dispun făcându-le foarte ușor de utilizat. Software-ul este util și celor ce operează instalații de rectificare finală a apei grele prin distilare sub vid în uzinele ce produc acest material nuclear.

Pentru ușurința vizualizării rezultatelor, programul OPTREC poate reprezenta pe schema instalației datele introduse și cele calculate (debite, concentrații) și punctele optime de alimentare. Figura 14 ilustrează acest lucru. Se observă că nu este posibilă decât o singură alimentare și este necesară acționarea ventilului V166 la locul de alimentare.

Notații

Concentrații

XD - concentrația deseului, % D_2;

XF - concentrația alimentarii, % D_2O (subscript 1 - alimentarea superioară, subscript 2 - alimentarea inferioară);

XP - concentrația produsului, % D_2O.

Debite

D - debit de deșeu, L/h;

F - debit de alimentare, L/h;

P - debit de produs, L/h.

Alte mărimi

CPM - căderea de presiune, torr/m;

Em - eficiența medie a umpluturii exprimată ca număr de talere teoretice pe metru (NTT/m), sau înălțimea talerului teoretic IETT în cm;

TOF - indicativul poziției optime de alimentare;

V - viteza vaporilor în coloana primară (V_1) sau secundară (V_2).

Bibliografie

1.*** Heavy Water Management Experience for 1993, CANDU Owners Group, decembrie 1994

2. HOLTSLANDER, W.J., DROLET, T.S. și OSBORNE, R.V., AECL Report, nr. 6544, 1979

3. ȘTEFĂNESCU, I., MIHAI, M și MARINESCU, M., Brevet RO - 90567, 1986

4. KIRSCHBAUM, E., Distillation and Rectification, Springer, Berlin, 1969

5. CONSTANTINESCU, D.M., DUMITRESCU, M. și PECULEA, M., Studii și Cercetări de Fizică , **29**, nr. 4, 1977, p. 323

6. BENEDICT, M., PIGFORD, T.H. și LEVI, H.W., Nuclear Chemical Engineering, Mc Grow Hill Co., New York, 1981

7. ROZEN, A. M., Teoria razdelenia izotopov v kolonah, Ed. Atomizdat Moskva, 1960

8. BILLET, R., Distillation Engineering, Ed. Heyden, 1979

9. HUBER, M. și SPERANDIO, A., Rectification Plants for separating H_2O from D_2O. Technical Revue Sulzer, 1979

10. PECULEA, M., Apa grea. Procese industriale de separare. Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1984

Inatrat în redacție: 3 IX 1997

PUBLICITATE IN PAGINILE REVISTEI *MATERIALE PLASTICE*

HORIA PAVEN

Interacțiuni de cuplaj și reguli de selecție morforeologice în compozite binare solide cu comportare vâscoelastică liniară

IV. Cuplaje compozite

C.Z.: 621.3.06

Using the method of evaluating by composite couplings the rheological behaviour of binary composite with uncertain morphological characteristics, the corresponding phenomenological selection rules are established, and the resulting allowed and forbidden rheological states are pointed out in terms of rheological numbers.

Evaluarea principalelor tipuri de interacțiuni corespunzătoare cuplajelor morforeologice în cazul compozitelor binare trebuie să aibă în vedere, pe lângă cuplajele fundamentale (Π și Σ), [1-3], cele de tip Takayanagi - Kawai - pentru compozite cu fază continuă și fază dispersă [4,5], respectiv Nielsen - pentru compozite cu faze co-continue [6, 7], și situația în care informațiile morfologice sunt incerte [8-14]. În consecință, pentru clarificarea caracteristicilor și consecințelor interacțiunilor de cuplaj specifice este necesară identificarea, pe baza legilor de comportare, obținute folosind tehnica operatorilor reologici, în aproximația medierilor compozite, a informațiilor relevante în legătură cu aceste interacțiuni morfo-reologice și analiza regulilor de selecție corespunzătoare.

Cuplaje morforeologice compozite

Starea reologică pentru comportarea de solid vâscoelastic liniar este descrisă, de regulă, printr-o ecuație reologică de forma:

$$P\sigma = Q\varepsilon$$

de ordinul (m n), în funcție de ordinul derivatei maxime în raport cu timpul care intervine în operatorii reologici P, Q, astfel încât, în cazul compozitului binar a/b, componenții sunt caracterizați prin operatorii reologici P_a, Q_a și respectiv P_b, Q_b, precum și prin valorile fracțiilor de volum v_a, v_b.

Din punct de vedere fenomenologic, răspunsul reologic global al compozitului depinde, în principiu, de răspunsul componenților, ponderat de compoziție și controlat de morfologie. Desigur, în cazul morfologiilor incerte, modul de abordare trebuie nuanțat corespunzător întrucât, nu se dispune de relații între variabilele reologice naturale ale compozitului și cele ale componenților în sensul celor existente pentru aproximațiile tipice Takayanagi-Kawai sau Nielsen. Totuși, luarea în considerare a argumentului "datelor intermediare" sugerează o cale rezonabilă de abordare. Într-adevăr, având în vedere că aproximațiile cuplajelor fundamentale furnizează valori extreme ale mărimilor reologice ale compozitului, este de așteptat ca stările reologice corespunzătoare acestor cuplaje să "participe" la generarea stării reologice a compozitului, iar cea mai simplă variantă plauzibilă constă în considerarea unei ponderări liniare. În consecință, este rezonabil să se presupună că, potențial, în cazul unei morfologii incerte se manifestă la nivel direct, între componenți, cuplajele fundamentale Π și respectiv Σ, dar, în plus, la un nivel superior, există și un cuplaj global de tip Π (sau Σ) al "blocurilor", rezultând corespunzător cuplajul compozit A (sau H).

Dr. fiz. HORIA PAVEN, Centrul de Cercetări Materiale Plastice, București

a. Varianta *A*

Cuplajul *A* este descris de ecuațiile reologice parțiale

$$(P_a P_b)\,\sigma_{(\Pi)} = (v_a P_b Q_a + v_b P_a Q_b)\,\varepsilon_{(\Pi)}$$
$$(v_a P_a Q_b + v_b P_b Q_a)\,\sigma_{(\Sigma)} = Q_a Q_b \varepsilon_{(\Sigma)} \qquad (2.1)$$

unde: $\sigma_{(\Pi)}$, $\varepsilon_{(\Pi)}$ și respectiv $\sigma_{(\Sigma)}$, $\varepsilon_{(\Sigma)}$ sunt variabilele reologice naturale corespunzătoare cuplajelor fundamentale.

Prin urmare, în varianta A a cuplajului morforeologic compozit, efectul global este evidențiat, ca rezultat al cuplajului de tipul Π al blocurilor fundamentale, prin operatorii reologici [8]:

$$P_{(A)} = v_a P_a^2 P_b Q_b + v_b P_a P_b^2 Q_a$$
$$Q_{(A)} = (1-2Av_a v_b)\,P_a P_b Q_a Q_b + Av_a v_b\,(P_a^2 Q_b^2 + P_b^2 Q_a^2) \qquad (2.2.1)$$

unde *A* este parametrul morfologic al modelului ($0 \leq A \leq 1$).

Ținând seama de forma (2.2) a operatorilor reologici ai compozitului binar, rezultă [8]:

$$P_{(A)}(a/b) = P_{(A)}(b/a),\ Q_{(A)}(a/b) = Q_{(A)}(b/a) \qquad (2.3.1)$$

Așadar, ca rezultat al simetriei operatorilor reologici $P_{(A)}$, $Q_{(A)}$ în raport cu permutarea componenților, se constată o invarianță morforeologică bine definită. În consecință, răspunsul reologic global al compozitului este în acest caz independent de rolul morfologic al componenților. În plus, se observă că operatorul $P_{(A)}$ depinde exclusiv de compoziție, în timp ce operatorul $Q_{(A)}$ este sensibil și la variația parametrului morfologic. În virtutea caracterului Π al cuplajului compozit *A*, legea de amestec pentru modulul reologic este de forma [8]:

$$\mathcal{M}_{(A)} = \mathcal{M}_a\mathcal{M}_b[1 + Av_a v_b(\mathcal{M}_a - \mathcal{M}_b)^2 / \mathcal{M}_a\mathcal{M}_b] / (v_a\mathcal{M}_b + v_b\mathcal{M}_a) \qquad (2.4.1)$$

Utilizarea acestei legi de amestec presupune luarea în considerare a diferitelor reprezentări posibile, o formă direct accesibilă rezultând corespunzător condițiilor de solicitare dimanică de tip armonic. În sfârșit, este interesant de menționat faptul că parametrul morfologic *A* exprimă gradul de mixaj al interacțiunilor de cuplaj fundamentale: pentru $A = 0$ acest cuplaj este exclusiv de tip Σ, iar pentru $A = 1$ el devine exclusiv de tip Π, însă pentru valori intermediare ($0 < A < 1$) se manifestă un cuplaj de tip Π al "blocurilor" fundamentale care, în general, conduce la stări reologice diferite calitativ sau doar cantitativ de cele corespunzătoare cuplajelor directe Π sau Σ.

b. Varianta *H*

Cuplajul *H* este descris de ecuațiile reologice de bază corespunzătoare cuplajelor fundamentale (2.1) însă, de această dată, efectul global se obține ca rezultat al unui cuplaj de tipul Σ al blocurilor fundamentale, și este evidențiat prin operatorii reologici [8]:

$$P_{(H)} = (1-2Hv_a v_b)\,P_a P_b Q_a Q_b + Hv_a v_b\,(P_a^2 Q_b^2 + P_b^2 Q_a^2)$$
$$Q_{(H)} = v_a P_b Q_a^2 Q_b + v_b P_a Q_a Q_b^2 \qquad (2.2.2)$$

unde *H* este parametrul morfologic al modelului ($0 \leq H \leq 1$).

Având în vedere forma (3.2) a operatorilor reologici ai compozitului binar, rezultă [6]

$$P_{(H)}(a/b) = P_{(H)}(b/a),\ Q_{(H)}(a/b) = Q_{(H)}(b/a) \qquad (2.3.2)$$

Așadar, ca urmare a simetriei operatorilor reologici $P_{(H)}$, $Q_{(H)}$ în raport cu permutarea componenților, se remarcă o invarianță morforeologică tipică. Cu alte cuvinte, starea reologică și, în consecință, răspunsul reologic al compozitului nu se modifică prin schimbarea rolului morfologic al componenților. În plus, se constată că operatorul reologic $P_{(H)}$ este controlat atât de fracțiile de volum cât și de parametrul morfologic

H, pe când $Q_{(H)}$ este dependent exclusiv de compoziție. În sfârșit, în virtutea caracterului global Σ al cuplajului compozit - H se obține legea de amestec pentru complianță de forma [8]:

$$\mathcal{J}_{(H)} = (v_a\mathcal{J}_a + v_b\mathcal{J}_b)\,[1 + Hv_av_b\,(\mathcal{J}_a - \mathcal{J}_b)^2/\mathcal{J}_a\mathcal{J}_b] \qquad (2.4.2)$$

Astfel, pentru folosirea efectivă a acestei legi de amestec trebuie luate în considerare cazuri bine definite, determinate de tipul reprezentării utilizate.Datorită prezenței în relația (3.4) a parametrului morfologic H este evidentă ponderarea contribuției interacțiunilor de cuplaj fundamentale (Π și respectiv Σ) în interacțiunea globală de tip Σ: pentru H=0 cuplajul se reduce la un cuplaj direct de tip Π al componenților, în timp ce pentru H=1 rezultă un cuplaj exclusiv de tip Σ; desigur, corespunzător valorilor intermediare ale parametrului morfologic ($0 < H < 1$) rezultă, în general, un cuplaj al "blocurilor" fundamentale, obținându-se stări reologice ale compozitului sensibil deosebite de cele determinate de cuplajele directe Π sau Σ.

Caracterul net diferențiat al cuplajelor compozite A și respectiv H conduce, în mod firesc, la diversificarea semnificativă a stărilor reologice ale compozitului în funcție de particularitățile cuplajului morforeologic. Astfel, datorită unor legi de comportare distincte este de așteptat ca proprietățile sistemului compozit să se exprime nu numai prin legi de amestec diferite, și deci prin valori distincte ale acestor proprietăți, dar și prin tendințe (viteze de variație) specifice. Prin urmare, posibilitatea precizării ordinului stării reologice permise a compozitului asigură o identificare adecvată a comportării reologice potențiale, inclusiv a eventualelor instabilități comportamentale.

Reguli de selecție morforeologice

Folosirea estimatorilor de ordin ai ecuației reologice oferă posibilitatea evaluării directe a consecințelor relevante ale legilor de comportare din punctul de vedere al analizei cantitative a stărilor reologice ale compozitului sub forma regulilor de selecție, existența celor două tipuri de cuplaje compozite reclamând examinarea lor separat.

a. Varianta A

Interacțiunile de cuplaj morforeologic corespunzătoare diferitelor nivele de interacțiune sunt descrise conform reprezentărilor:

$$a\,{}^{n_a}_{m_a} + b\,{}^{n_b}_{m_b}{}^{(\Pi)} \rightarrow (a/b)\,{}^{n_{(\Pi)}}_{m_{(\Pi)}} \qquad (2.5.1)$$

și respectiv:

$$a\,{}^{n_a}_{m_a} + b\,{}^{n_b}_{m_b}{}^{(\Sigma)} \rightarrow (a/b)\,{}^{n_{(\Sigma)}}_{m_{(\Sigma)}} \qquad (2.5.2)$$

la nivel direct [3] și

$$(a/b)\,{}^{n_{(\Pi)}}_{m_{(\Pi)}} + (a/b)\,{}^{n_{(\Sigma)}}_{m_{(\Sigma)}}{}^{(\Pi)} \rightarrow (a/b)\,{}^{n_{(A)}}_{m_{(A)}} \qquad (2.5.3)$$

la nivel global, astfel încât, în final, se obține:

$$a\,{}^{n_a}_{m_a} + b\,{}^{n_b}_{m_b}{}^{(A)} \rightarrow (a/b)\,{}^{n_{(A)}}_{m_{(A)}} \qquad (2.6)$$

unde numerele reologice $m_{(A)}$ și $n_{(A)}$ definesc ordinul stării reologice a compozitul binar, ca rezultat al interacțiunii de cuplaj A.

Ținând seama de expresiile operatorilor reologici (2.2.2) rezultă regulile de selecție:

$$m_{(A)} = max\,(m'_{(A)}\,,\, m''_{(A)}) \qquad (2.7)$$

$$n_{(A)} = max\,(n'_{(A)}\,,\, n''_{(A)}\,,\, n'''_{(A)})$$

unde:

$$m'_{(A)} = 2m_a + m_b + n_b \;,\; m''_{(A)} = m_a + 2m_b + n_a$$

$$n'_{(A)} = 2m_a + 2n_b \;,\; n''_{(A)} = 2m_b + 2n_a \qquad (2.7')$$

$$n'''_{(A)} = m_a + m_b + n_a + n_b$$

În virtutea acestor reguli de selecție se obțin valorile caracteristice ale coeficienților de cuplaj A_i (tabelul 1.1):

Tabelul 1.1

$(A)_i$	m_a	m_b	n_a	n_b
m'	2	1	0	1
m''	1	2	1	0
n'	2	0	0	2
n''	0	2	2	0
n'''	1	1	1	1

Tabelul 1.2

$(H)_i$	m_a	m_b	n_a	n_b
m'	2	0	0	2
m''	0	2	2	0
m'''	1	1	1	1
n'	0	1	2	1
n''	0	1	2	1

b. Varianta *H*

Interacțiunile de cuplaj morforeologic corespunzătoare nivelului direct de interacțiune sunt, în virtutea legilor de comportare, cele evidențiate prin reprezentările (2.5.1), (2.5.2) astfel încât, ca urmare a cuplajului global Σ, rezultă

$$(a/b)^{n_{(\Pi)}}_{m_{(\Pi)}} + (a/b)^{n_{(\Sigma)}}_{m_{(\Sigma)}} \overset{(\Sigma)}{\rightarrow} (a/b)^{n_{(H)}}_{m_{(H)}} \qquad (3.5)$$

Prin urmare, în final, se obține:

$$a^{n_a}_{m_a} + b^{n_b}_{m_b} \overset{(H)}{\rightarrow} (a/b)^{n_{(H)}}_{m_{(H)}} \qquad (3.6)$$

unde numerele reologice $m_{(H)}$ și $n_{(H)}$ definesc ordinul stării reologice a compozitului binar ca rezultat al interacțiunii de cuplaj *H*.

Având în vedere expresiile operatorilor reologici (2.2.2) rezultă :

$$m_{(H)} = max \cdot (m'_{(H)} \;,\; m''_{(H)} \;,\; m'''_{(H)})$$

$$n_{(H)} = max \cdot (n'_{(H)} \;,\; n''_{(H)}) \qquad (3.7)$$

$$m'_{(H)} = 2m_a + 2n_b \;,\; m''_{(H)} = 2m_b + 2n_a$$

$$m'''_{(H)} = m_a + m_b + n_a + n_b$$

$$n'_{(H)} = m_b + 2n_a + n_b \;,\; n''_{(H)} = m_a + n_a + 2n_b \qquad (3.7')$$

Ţinând seama de forma regulilor de selecţie se obţin valorile caracteristice ale coeficienţilor de cuplaj $(H)_i$ (tabelul 1.2).

Stări reologice permise şi stări reologice interzise

În scopul prezentării particularităţilor procesului de generare a stărilor reologice permise ale compozitului în funcţie de starea reologică a componenţilor, se consideră tipuri bine definite de comportare vîscoelastică liniară evidenţiate prin ecuaţii reologice de ordin şi cu operatori reologici caracteristici:

- Hooke, {H} - (m = 0, n = 0):

$$P = 1, Q = q_o; \tag{4.1}$$

- Kelvin-Voigt, {KV} - (m = 0, n = 1):

$$P = 1, Q = q_o + q_1 D; \tag{4.2}$$

- Zener, {Z} - (m = 1, n = 1):

$$P = p_o + p_1 D, Q = q_o + q_1 D; \tag{4.3}$$

- Alfrey, {A} - (m = 1, n = 2):

$$P = p_o + p_1 D, Q = q_o + q_1 D + q_2 D^2; \tag{4.4}$$

- Brankov, {B} - (m = 2, n = 2):

$$P = p_o + p_1 D + p_2 D^2, Q = q_o + q_1 D + q_2 D^2; \tag{4.5}$$

Modelarea cuplajelor morforeologice se realizează presupunând că ambii componenţi parcurg stările reologice (4.1)-(4.5), rezultând în consecinţă 25 de stări reologice posibile. Desigur, în virtutea proprietăţilor de invarianţă (2.3.1), (2.3.2) numărul stărilor distincte se reduce la 15 (tabelul 2).

În cazul cuplajului compozit A, ţinând seama de regulile de selecţie (2.7), (2.7'), pentru stările reologice permise se evidenţiază următoarele particularităţi, similare calitativ cu cele caracteristice cuplajului de tip Nielsen [6]: se remarcă existenţa unei singure stări reologice (0 0) - cazul {H} / {H}; a trei stări posibile (două distincte) - compozitele {H} / {KV}, {KV} / {H} şi {KV} / {KV} - (1 2); două stări posibile (una distinctă) - în cazurile {H} / {Z} şi {Z} / {H} - (2 2); a 6 stări posibile (trei distincte) - în cazurile {H} / {A}, {A} / {H}, [KV} / {Z}, {Z} / {KV}, {KV} / {A} şi {A} / {KV} - (3 4); a trei stări posibile (două distincte) - {H} / {B}, {B} / {H} şi {Z} / {Z} - (4 4); a cinci stări posibile (trei distincte) - în cazurile {KV} / {B}, {B} / {KV}, {Z} / {A}, {A} / {Z} şi {A} / {A} - (5 6); două stări reologice posibile (una distinctă) - {Z} / {B} şi {B} / {Z} - (6 6); a două stări posibile (una distinctă) - {A} / {B} şi {B{ / {A} - (7 8) şi, în sfârşit, o singură stare reologică posibilă - {B} / {B} - de ordinul (8 8).

De asemenea, pe lângă cele 10 stări permise menţionate, ca o consecinţă nemijlocită a regulilor de selecţie se identifică 6 stări reologice interzise de ordinele (0 1), (2 3), (4 5), (5 5), (6 7) şi (7 7), care nu pot fi generate pe baza stărilor reologice (4.1) - (4.5) ale componenţilor în cazul cuplajului compozit A.

În plus, se remarcă o similitudine evidentă cu cazul cuplajului morforeologic N din punctul de vedere al particularităţilor calitative, diferenţierile de factură cantitativă a cuplajelor A şi N fiind determinate de numărul diferit de parametri compoziţionali şi/sau morfologici care se manifestă în legile de comportare şi respectiv în legile de amestec [3, 6, 8].

În cazul cuplajului compozit H, în virtutea regulilor de selecţie (3.7), (3.7'), se constată existenţa unei singure stări reologice permise (0 0) - în cazul compozitului {H} / {H}; a patru stări posibile (dintre care două distincte) (2 2) - compozitele {H} / {KV}, {KV} / {H}, {H} / {Z} şi {Z} / {H}; a unei stări permise (2 3) - cazul {KV} / {KV}; a şapte stări posibile (dintre care patru distincte) (4 4) - în cazul {H} / {A}, {A} / {H}, {H} / {B}, {B} / {H}, {KV} / {Z}, {Z} / {KV} şi {Z} / {Z}; a două stări (una distinctă) de ordinul (4 5); a şase stări posibile (trei distincte) (6 6) - în cazul compozitelor {KV} / {B}, {B} / {KV}, {Z} / {A}, {A} / {Z}, {Z}/ {B} şi {B} / {Z}; a unei singure stări (6 7) - compozitul {A} / {A} şi respectiv a trei stări reologice posibile (două distincte) de ordinul (8 8) - cazul compozitelor {A} / {B}, {B} / {A} şi {B} / {B}.

În plus, pe lângă cele opt stări reologice permise menţionate, se remarcă existenţa a 9 stări interzise -(0 1), (1 1), (1 2), (3 3), (3 4), (5 5), (5 6), (7,7) şi (7 8), care nu pot fi generate în virtutea regulilor de selecţie (3.7), (3.7') pentru cuplajul H dacă se consideră pentru componenţi legi de comportare de tipul (4.1) - (4.5).

Comparând stările reologice corespunzătoare variantelor A şi respectiv H se observă că, de regulă, stările reologice corespunzătoare cuplajului compozit H sunt mai compleze decât cele obţinute în cazul cuplajului compozit A. Având, pe de altă parte, în vedere că starea reologică determinată de interacţiunea morfo-reologică A (sau N) este mai complexă, în general, decât oricare din stările corespunzătoare cuplajelor Π, Σ şi TK, se poate conchide că amploarea efectelor morfo-reologice creşte în succesiunea Π, Σ, TK, N, A şi H. În plus, este interesant de menţionat că, în timp ce în cazul cuplajului morfo-reologic fundamental Π sunt permise 9 stări reologice, cuplajul fundamental Σ conduce la 8 stări reologice permise şi o stare interzisă, iar cuplajul TK se caracterizează prin 12 stări reologice permise şi respectiv o stare

Tabelul 2

Nr. crt.	Compozit	m_a n_a	m_b n_b	$m'_{(A)}$ $m''_{(A)}$	$n'_{(A)}$ $n''_{(A)}$ $n'''_{(A)}$	$n'_{(H)}$ $n''_{(H)}$	$m_{(A)}$ $n_{(A)}$
					$m'_{(H)}$ $m''_{(H)}$ $m'''_{(H)}$		$m_{(H)}$ $n_{(H)}$
1	H / H	0 0	0 0	0 0	0 0 0	0 0	0 0 0
2	H / KV	0 0	0 1	1 0	2 0 1	2 1	1 2 2
3	KV / H	0 1	0 0	0 1	0 2 1	1 2	1 2 2
4	H / Z	0 0	1 1	2 2	2 2 2	2 2	2 2 2
5	Z / H	1 1	0 0	2 2	2 2 2	2 2	2 2 2
6	H / A	0 0	1 2	3 2	4 2 3	4 3	3 4 4
7	A / H	1 2	0 0	2 3	2 4 3	3 4	3 4 4
8	H / B	0 0	2 2	4 4	4 4 4	4 4	4 4 4
9	B / H	2 2	0 0	4 4	4 4 4	4 4	4 4 4
10	KV / KV	0 1	0 1	1 1	2 2 2	3 3	1 2 3
11	KV / Z	0 1	1 1	2 3	2 4 3	3 4	3 4 4
12	Z / KV	1 1	0 1	3 2	4 2 3	4 3	3 4 4
13	KV / A	0 1	1 2	3 3	4 4 4	5 5	3 4 5
14	A / KV	1 2	0 1	3 3	4 4 4	5 5	3 4 5
15	KV / B	0 1	2 2	4 5	4 6 5	5 6	5 6 6
16	B / KV	2 2	0 1	5 4	6 4 5	6 5	5 6 6
17	Z / Z	1 1	1 1	4 4	4 4 4	4 4	4 4 4
18	Z / A	1 1	1 2	5 4	6 4 5	6 5	5 6 6
19	A / Z	1 2	1 1	4 5	4 6 5	5 6	5 6 6
20	Z / B	1 1	2 2	6 6	6 6 6	6 6	6 6 6
21	B / Z	2 2	1 1	6 6	6 6 6	6 6	6 6 6
22	A / A	1 2	1 2	5 5	6 6 6	7 7	5 6 7
23	A / B	1 2	2 2	6 7	6 8 7	7 8	7 8 8
24	B / A	2 2	1 2	7 6	8 6 7	8 7	7 8 8
25	B / B	2 2	2 2	8 8	8 8 8	8 8	8 8 8

interzisă, în timp ce cuplajul N prezintă un spectru alcătuit din 10 stari reologice permise, respectiv 6 stări interzise. Diferențierile sunt, prin urmare, semnificative, astfel încât capacitatea de a asigura controlul morfologic, inclusiv cuantificarea sa adecvată, este important atât din punct de vedere cantitativ cât și calitativ.

Concluzii

Evaluarea efectelor morforeologice, pe baza cuplajelor fenomenologice la diferite niveluri, permite clarificarea contribuțiilor specifice diferitelor interacțiuni, utilizarea criteriului numerelor reologice oferind posibilitatea stabilirii nemijlocite a stărilor reologice permise.

În plus, trebuie subliniat că, față de abordările tradiționale, abordarea propusă furnizează pe lângă legile de amestec, identificarea și descrierea caracteristicilor fenomenologice ale proceselor morfo-reologice pentru diferite clase morfologice.

În sfârșit, analiza fenomenologică neconvențională a răspunsului reologic conduce la o mai bună înțelegere a proceselor morforeologice de bază în sistemele compozite binare. Astfel, pentru compozitele binare reale, se evidențiază necesitatea luării în considerare a interacțiunilor de cuplaj de tip ternar și respectiv cuaternar, ca rezultat al specificului multicomponent al acestor materiale.

Bibliografie

1. PAVEN, H., Synthetic Polymer Journal, **2**, nr. 1, 1996, p. 7
2. PAVEN, H. și DOBRESCU, V., Polymer Bull. (Berlin), **2**, 1980, p. 727
3. PAVEN, H., Rev. Chim., (București), **47**, nr. 7, 1996, p. 636
4. PAVEN, H., DOBRESCU, V., Rev. Chim. (București), **32**, nr. 6, 1981, p. 530; Internat. Chem. Eng., **34**, nr. 1, 1994, p. 127
5. PAVEN, H., Rev. Chim.,(București), **47**, nr. 10, 1996, p. 922
6. PAVEN, H., MIHU, V.P., Rev. Chim., (București), **44**, nr. 12, 1993, p. 1046
7. PAVEN, H., Rev. Chim., (București), **48**, nr. 2, 1997, p. 113
8. PAVEN, H., POPOVICS, S., Rev. Chim., (București), **43**, nr. 11-12, 1993, p. 716
9. HIRSCH, T.J., ACI Journal, **59**, nr. 3, 1962, p. 427
10. DOUGILL, J.W., ACI Journal, **59**, nr. 9, 1962, p. 1363
11. POPOVUICS, S., Am. Ceram. Soc., **48**, nr. 11, 1969, p. 1060
12. POPOVICS, S., ERDEY, M.R.A., Mater. Construct., **16**, nr. 3, 1970, p. 253
13. POPOVICS, S., Phys. - Chem. Mech., nr. 7, 1981, p. 31
14. POPOVICS, S., Mater. Struct., **20**, 1987, p. 171

Intrat în redacție:21 II 1996

VERONICA POP
GHEORGHE MARCU

Caracterizarea unor heteropolianioni complecși conținând heteropoliwolframatul criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ ca ligand

C.Z.: 546.78:661.8

Seven complexes heteropolyanionic species formed by the heteropolytungstate cryptate $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ with the 3d cations Mn(II), Cd(II), Cr(III) were characterised by vibration and electronic spectroscopy and by thermal analysis. On these based the coordinative capacity toward the same 3d cations of two lacunary heteropolyanions $[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$ and $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$ (which the cryptands character toward the alcaline cations clearly separated them in the large class of heteropolytungstates) has been comparated.

Prezenta lucrare face parte dintr-un studiu mai larg care și-a propus investigarea comparativă a capacității coordinative în raport cu unele metale din seria 3*d* cu configurații electronice și raze ionice diferite (Mn(II), Cd(II), Cr(III)), a doi heterowolframați lacunari ($[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$ și $[As_4W_{40}O_{140}]^{28-}$) care au drept caracteristică comună faptul că sunt stabilizați prin sechestrarea de cationi voluminoși, în special alcalini, respectiv ca criptați $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ și $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$[1-4].

Studiile anterioare privind heteropoliwolframatul criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$[5-7] au evidențiat posibilitatea obținerii în soluții apoase slab acide a două categorii de heteropolianioni complecși corespunzând rapoartelor stoechiometrice de combinare ligand ML ($[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$): cation Z (Mn(II), Cd(II), Cr(III)) de 1:3 și 1:6 (spre deosebire de cazul în care, drept ligand în raport cu aceiași cationi Z funcționa criptatul $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$, când singurul raport de combinare ML:Z posibil s-a dovedit a fi: 1:2 [8]. În comunicările anterioare s-au prezentat sinteza și caracterizarea heteropolianionilor complecși $[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$, $[KAs_4W_{40}Cd_2O_{140}]^{23-}$, $[KAs_4W_{40}Cr_2O_{140}]^{21-}$, precum și sinteza, analiza, valorile bazicității totale și ale constantelor de stabilitate ale speciilor heteropolianionice complexe $[NaSb_9W_{21}Mn_3O_{86}]^{12-}$, $[NaSb_9W_{21}Cd_2O_{86}]^{12-}$, $[NaSb_9W_{21}Cr_2O_{86}]^{9-}$, $[NaSb_9W_{21}Mn_6O_{86}]^{6-}$, $[NaSb_9W_{21}Cd_2O_{86}]^{6-}$, $[NaSb_9W_{21}Cr_6O_{92}]^{12-}$ și $[NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3O_{86}]^{6-}$.

Trebuie menționat că studiile [9, 10] privind structura heteropolianionului $[NaSb_9W_{21}Cr_6O_{86}]^{18-}$, folosit ca ligand evidențiază următoarele:

- heteropolianionul criptat este un ansamblu format din trei unități SbW_7 (derivate lacunare ale structurii complete α-Keggin), legate între ele prin două grupuri externe Sb_3O_7;
- unitățile SbW_7 prezintă o serie de particularități structurale care, alături de electronii neparticipanți ai atomilor de Sb(III), sunt de natură să influențeze considerabil atât structura de ansamblu a heteropolianionului criptat cât și capacitatea sa de a funcționa ca ligand coordinativ: conține atomi de wolfram cu mai mult de doi atomi de oxigen terminali (câte doi în fiecare unitate SbW_7); în fiecare unitate SbW_7 unul dintre atomii de wolfram prezintă o coordinare neobișnuită (unindu-se cu alți doi atomi de wolfram, ce aparțin unor grupări W_3 diferite, prin intermediul a două muchii ale aceleeași fețe a octaedrului WO_6, fapt care se asociază cu coordinarea tetraedrică a unui atom de oxigen;
- structura heteropolianionică $[Sb_9W_{21}O_{86}]^{19-}$ prezintă un număr de șapte poziții active: una centrală S_1, criptandă (ocupată de cationul alcalin), delimitată prin perechile de electroni neparticipanți, de

Chim. VERONICA POP , Universitatea București, Facultatea de Chimie, prof. dr. GHEORGHE MARCU, Universitatea Cluj, Facultatea de Chimie

opt atomi de oxigen din grupările Sb_3O_7 (șase dintre ei fiind angajați în trei lanțuri biciclice Sb-O-W-O-Sb, alți doi fiind centrali grupărilor Sb_3O_7) și șase poziții S_2, "excentrice" în raport cu prima, compatibile cu coordinarea de cationi de tip *d*; fiecărei unități SbW_7 îi pot fi asociate câte două astfel de poziții active S_2; în cadrul unei grupe formate din două poziții S_2 asociate aceleeași unități SbW_7, fiecare poziție este delimitată de către cinci atomi de oxigen terminali (proveniți cu toții din același grup W_3 al unității SbW_7 respective) și perechea de electroni neparticipanți ai unui atom de Sb(III), exterior unității SbW_7 (propriu unei grupări Sb_3O_7) și relațional cu unitatea SbW_7 respectivă prin intermediul unui lanț Sb-O-W-O-Sb.

Partea experimentală

Heteropolianionii complecși studiați: $[NaSb_9W_{21}Mn_3O_{86}]^{12-}$, $[NaSb_9W_{21}Cd_2O_{86}]^{12-}$, $[NaSb_9W_{21}Cr_3O_{86}]^{9-}$, $[NaSb_9W_{21}Mn_6O_{86}]^{6-}$, $[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}]^{6-}$, $[NaSb_9W_{21}Cr_6O_{92}]^{12-}$ și $[NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3O_{86}]^{6-}$, izolați ca săruri de amoniu, au fost caracterizați prin următoarele tehnici:

- spectroscopie de vibrație în domeniul IR (200-4000 cm^{-1}), cu ajutorul unui spectrofotometru UR-10 Carl Zeiss Jena, prin raportarea la spectrul IR al speciei $(NH_4)_{18}[NaSb_9W_{21}O_{86}] \cdot 14H_2O$, ce conține heteropolianionul ligand;
- spectroscopie electronică, în soluție apoasă (10^{-2}-10^{-3} m), utilizând un spectrofotometru Specord UV-VIS Carl Zeiss Jena sau prin reflexie (în cazul speciilor cu heteroatom secundar Cr(III), practic insolubile); spectrele în domeniul ultraviolet au fost interpretate prin raportarea la cel al heteropolianionului ligand ($[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$) iar spectrele în domeniul vizibil au fost comparate cu cele ale hexaacvaionilor formate de heteroatomii secundari corespunzători;
- analiza termogravimetrică și termodiferențială, utilizând un derivatograf OD-102 System Paulik-Paulik-Erdey, în intervalul de temperatură 20-800°C, cu o viteză de încălzire de 5°C/min, pe probe având greutatea cuprinsă între 100-1000 mg (sensibilitatea balanței fiind 20 mg).

Rezultate și discuții

Spectrul IR al sării de amoniu a heteropolianionului ligand prezintă trei benzi datorate vibrațiilor de valență W-O, cea de-a treia fiind scindată (930; 828; 759; 720 cm^{-1}), două maxime de absorbție atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor Sb-O (660; 520 cm^{-1}), precum și o serie de maxime datorate vibrațiilor de deformare (N-H: 1405; H-O-H: 1619; W-O-W: 495; O-Sb-O: 420 cm^{-1}). În spectrele IR ale speciilor heteropolianionice complexe $NaSb_9W_{21}Z_n$ studiate (cu o alură foarte asemănătoare celei caracteristice heteropolianionului ligand) se înregistrează următoarele modificări: deplasarea spre frecvențe mai mari a benzii de energie maximă și accentuarea scindării benzii de energie minimă dintre cele trei benzi proprii edificiul poliwolframic; deplasarea semnificativă spre frecvențe mai mari a unuia dintre maximele de absorbție proprii vibrațiilor de întindere Sb-O (tabelul 1).

Tabelul 1

BENZI DE ABSORBȚIE ÎN IR

Specia heteropolianionică	Maxim de vibrație, cm^{-1}								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$(NH_4)_{18}[NaSb_9W_{21}O_{86}].14H_2O$	1619	1405	930	828	759 720	660	526	495	420
$(NH_4)_{12}[NaSb_9W_{21}Mn_3O_{86}].16H_2O$	1630	1410	942	840	780 710	678	530	495	422
$(NH_4)_{12}[NaSb_9W_{21}Cd_3O_{86}].18H_2O$	1610	1403	948	838	785 715	680	529	486	425
$(NH_4)_9[NaSb_9W_{21}Cr_3O_{86}].16H_2O$	1630	1407	968	850	790 765	688	540	475	430
$(NH_4)_6[NaSb_9W_{21}Mn_6O_{86}].20H_2O$	1624	1412	960	854	790 725	685	534	497	428
$(NH_4)_6[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}].22H_2O$	1619	1408	969	859	787 721	685	542	492	430
$(NH_4)_9[NaSb_9W_{21}Cr_6O_{92}].22H_2O$	1628	1405	978	862	792 738	692	548	498	438
$(NH_4)_6[NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3O_{86}].20H_2O$	1610	1408	965	857	790 715	689	540	490	442

Atribuirea	δ .HOH	δ NH_4 +	ν_{as} W=O	ν_{as} W-O-W (c)	ν_{as} W-O-W (b)	ν_{as} Sb-O	ν_{as} Sb-O	W-O-W	O-Sb-O

c: legături W-O-W angajate de atomi de wolfram aparținând aceluiași grup W_3

b: legături W-O-W angajate de atomi de wolfram aparținând unor grupuri W_3 diferite

Tabelul 2
BENZI ÎN DOMENIUL UV

Specia heteropolianionică	Transfer de sarcină	
	W-O-W; ν_1, cm^{-1}	W-O; ν_2, cm^{-1}
$[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$	40 000 (umăr)	47 700
$[NaSb_9W_{21}Mn_3O_{86}]^{12-}$	39 900 (umăr)	47 850
$[NaSb_9W_{21}Mn_6O_{86}]^{6-}$	40 000 (umăr)	47 950
$[NaSb_9W_{21}Cd_3O_{86}]^{12-}$	39 800 (umăr)	48 050
$[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}]^{6-}$	40 050 (umăr)	48 200
$[NaSb_9W_{21}Cr_3O_{86}]^{9-}$	39 800 (umăr)	47 750
$[NaSb_9W_{21}Cr_6O_{92}]^{9-}$	39 750 (umăr)	47 850
$[NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3O_{86}]^{6-}$	39 950 (umăr)	48 100

Rezultatele prezentate în tabelul 1 conduc la concluzia că procesul de coordinare a cationilor Z este asociat cu: o întărire a legăturilor wolfram-oxigen terminal şi o creştere a coeziunii de ansamblu a structurii; accentuarea gradului de neechivalenţă a legăturilor W-O-W angajate de atomii de wolfram din grupările W_3 diferite ale edificiului poliwolframic; participarea, prin electroni neparticipanţi, a unei singure categorii de atomi de Sb (III) dintre cele două existente (din punct de vedere al vecinătăţii) la coordinarea cationilor Z.

Rezultatele obţinute în urma înregistrării spectrelor electronice în domeniul ultraviolet sunt prezentate în tabelul 2.

Alura spectrelor UV precum şi valorile prezentate în tabelul 2 evidenţiază următoarele aspecte:

- o lărgire a benzii de absorbţie datorată transferului de sarcină propriu legăturilor W-O-W în cazul heteropolianionilor complecşi cu heteroatomi secundari de cadmiu;
- uşoare deplasări spre energii mai mari ale poziţiilor maximelor de absorbţie ν_2 datorate transferului de sarcină π—>π în cazul heteropolianionilor complecşi, deplasările fiind ceva mai pronunţate în cazul speciilor cu heteroatom secundar de cadmiu.

Aceste modificări survenite în spectrele UV ale heteropolianionilor complecşi faţă de cel al heteropolianionului ligand $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$pledează în favoarea implicării atomilor de oxigen terminali în coordinarea heteropolimerilor secundari şi totodată sugerează faptul că procesul de coordinare se realizează şi pe seama unui transfer de sarcină heteroatom secundar —> ligand, în special în cazul complecşilor formaţi de ionul Cd(II).

Analiza spectrelor electronice în domeniul vizibil evidenţiază următoarele:

În cazul speciilor heteropolianionice complexe având ca heteroatomi secundari ionii Mn(II) şi Cd(II) ($NaSb_9W_{21}Mn_3$; $NaSb_9W_{21}Mn_6$; $NaSb_9W_{21}Cd_3$ $NaSb_9W_{21}Cd_6$ şi $NaSb_9W_{21}Mn_3Cd_3$) nu se înregistrează benzi de absorbţie datorate tranziţiilor *d-d*, fapt determinat fie de configuraţia electronică a heteroatomului secundar Z cu rol de "atom central" (când Z = Cd(II)), fie de mascarea acestora de către benzile mai intense, de transfer de sarcină, heteroatom secundar Z - heteropolianion ligand. Benzile de absorbţie datorate tranziţiilor d-d apar numai în cazul speciilor heteropolianionice complexe cu heteroatom secundar Cr(III). Alura spectrelor indică o coordinare octaedrică a cationilor Cr(III) de către heteropolianionii liganzi $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$, dat fiind faptul că două dintre cele trei benzi de absorbţie în vizibil aşteptate pentru complecşii Cr (III) hexacoordinat se rezolvă satisfăcător în spectrele heteropolianionilor complecşi corespunzători; banda de energie mai scăzută, datorată tranziţiei $^4T_{2g}$ (F) <— $^4A_{2g}$(F) este în cazul ambelor rapoarte heteropolianion ligand: heteroatom secundar, largă şi destul de intensă, maximele înregistrându-se la valorile 16 800 cm^{-1} ($NaSb_9W_{21}Cr_3$), respectiv 17 000 cm^{-1}

($NaSb_9W_{21}Cr_6$); cea de a doua bandă, atribuită tranziției $^4T_{1g}(P) <— {}^4A_{2g}(F)$ este, în ambele cazuri largă și asimetrică, tinzând către forma de umăr, cu maxime situate în jurul valorilor 23 700 cm^{-1} ($NaSb_9W_{21}Cr_3$) și respectiv 23 900 cm^{-1} ($NaSb_9W_{21}Cr_6$); cea de a treia bandă așteptată, datorată tranziției $^4T_{1g}(P) <— {}^4A_{2g}(P)$ nu se rezolvă în spectrele heteropolicombinațiilor complexe, fiind mascată de o bandă intensă de transfer de sarcină ce debutează în jurul valorii de 25 000 cm^{-1} și a cărei intensitate se amplifică considerabil odată cu apropierea de domeniul ultraviolet.

De remarcat faptul că aceste benzi de transfer de sarcină intense, sensibil prelungite în domeniul vizibil, înregistrate în spectrele electronice ale tuturor speciilor heteropolianionice complexe studiate prezintă următoarele caracteristici:

- se extind spre energii mai mici în cazul complecșilor cu heteroatom secundar Mn(II);
- sunt mai intense în cazul complecșilor cu heteroatom secundar Cd(II);
- în cazul speciilor cu două tipuri de heteroatomi secundari (Mn(II) și Cd(II)) alura spectrului relevă o bandă de transfer de sarcină mult mai largă și mai bine marcată decât în cazul speciilor cu un singur tip de heteroatomi secundari.

În concluzie, analiza spectrelor electronice în domeniul vizibil indică o coordinare octaedrică a heteroatomilor secundari Cr(III) putând fi avansată, prin extrapolare, ipoteza că și în cazul celorlalți heteroatomi secundari geometria de înconjurare este aceeași; totodată, se poate afirma că în procesul de coordinare a heteroatomilor secundari Z, alături de transferul de sarcină heteropolianion ligand —> Z este implicat și transferul invers, Z <— heteropolianion ligand, acesta din urmă fiind mai semnificativ în cazul speciilor cu heteroatom secundar Cd(II).

Studiul stabilității termice în intervalul 20-800°C a speciilor heteropolianionice complexe sintetizate a confirmat numărul total de molecule de apă/moleculă de sare de amoniu a heteropolianionilor complecși [7] și a evidențiat un fenomen de pierdere în greutate cu debutul în jurul valorii de 30°C. Acest proces se desfășoară, într-o primă etapă, corespunzătoare deshidratării sărurilor de amoniu respective, până la aproximativ 260°C; în continuare se înregistrează un palier corespunzător intervalului de stabilitate a sărurilor anhidre ale heteropolianionilor complecși respectivi, după care, în jurul temperaturii de 350°C, începe degradarea rețelei cristaline prin dezamonizare. Efectele termice mai importante sunt: două endoterme, cu maximele în intervalele 110-120; 220-240°C, corespunzătoare etapelor procesului de deshidratare și unul endoterm, cu maximul în intervalul 300-350°C, corespunzător debutului procesului de degradare a rețelelor prin dezamonizare. Prin urmare, limita de stabilitate termică a acestei categorii de specii heteropolianionice se situează sub 350°C, moleculele de apă din structura cristalină fiind în întregime de natură zeolitică.

Prin corelarea rezultatelor prezentate cu informațiile furnizate de literatură privind structura heteropolianionului criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ utilizat ca ligand s-au formulat o serie de concluzii privind structura și stabilitatea speciilor heteropolianionice complexe formate de acest heteropoliwolframat criptat. Așa cum s-a arătat studiile întreprinse au evidențiat posibilitatea ocupării (cu formare de combinații heteropolianionice complexe izolabile și stabile la săruri de amoniu) fie integral, fie pe jumătate, a celor șase poziții active S_2 din structura heteropolianionului ligand. Cele șase poziții active coordinative din structura heteropolianionului ligand sunt asociate cu cele trei subunități SbW_7, fiecărei subunități SbW_7 corespunzându-i câte două poziții S_2, delimitate fiecare de cinci atomi de oxigen terminali (proveniți cu toții de la același grup W_3 al subunității SbW_7 respective) și de perechea de electroni neparticipanți ai câte unui atom Sb(III) exterior subunității SbW_7, respectiv component al unei grupări Sb_3O_7.

Formarea speciilor heteropolianionice complexe $[NaSb_9W_{21}Z_nO_x]^{y-}$ este deci rezultatul hexacoordinării, de către heteropolianionul criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ a cationilor de tip *d* (Z), înconjurarea acestora fiind una octaedrică distorsionată. Totodată, date fiind caracteristicile structurale prezentate, în realizarea interacțiunilor cationi de tip *d* (Z) - heteropolianion ligand ($[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$) sunt implicate și fenomene de transfer de sarcină $Z \rightleftharpoons [NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$. Se poate face de asemenea aprecierea că, la formarea speciilor corespunzătoare raportului Z: $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ de 1:3 sau în prima etapă a formării complecșilor caracterizați de raportul 1:6 cele trei poziții S_2 ocupate sunt relaționate, fiecare, cu altă subunitate SbW_7, astfel încât să se realizeze o repartizare cât mai simetrică a pozițiilor S_2 ocupate în edificiul polianionic. Pentru același cation Z de tip *d* (cu rol de heteroatom secundar în heteropoliwolframatul complex) este mai stabilă specia corespunzătoare raportului 1:6, caracterizată totodată printr-o simetrie mai avansată. Trebuie menționat faptul că în cazul în care heteroatomul secundar este Cr(III) saturarea coordinativă a tuturor celor șase poziții active S_2 este asociată cu modificarea

structurală a edificiului polianionic în sensul compensării deficitului în atomi de oxigen care caracterizează șase dintre cei 21 de atomi de wolfram.

Sintetizând rezultatele obținute în studiul capacității coordinative a heteropoliwolframaților criptați $[M^{I}As_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ [8] și $[M^{I}Sb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ se poate aprecia că, urmare a structurii lor lacunare, aceștia pot funcționa ca liganzi coordinativi polidentați față de unii cationi de tip *d*, coordinarea acestora se realizează integral ($[MSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$) sau cu preponderență ($[MAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$) cu contribuția unor elemente structurale proprii edificiului polianionic: atomi de oxigen terminali și perechi de electroni neparticipanți ai heteroatomului primar în cazul speciilor cu heteroatom primar Sb(III) cei cinci atomi de oxigen implicați în coordinarea unui heteroatom secundar (cation de tip *d*) sunt furnizați de același grup structural primar W_3, pe când în cazul speciilor cu heteroatom primar As(III) cei patru atomi de oxigen implicați în coordinarea unui cation de tip *d* provin din grupuri structurale primare W_3 diferite.

Aspectele prezentate sunt în măsură să justifice diferențele de stabilitate semnalate între cele două categorii de specii heteropolianionice complexe cu heteropoliwolframați criptați ca liganzi (respectiv $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ și $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$) studiate.

Astfel, la afinitatea mai pronunțată față de cationii de tip *d* avuți în vedere a heteropolianionului criptat $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$, respectiv la stabilitatea mai mare a speciilor complexe formate de acesta, concură o serie de factori legați de: dimensiunile pozițiilor active coordinativ din structura heteropolimerului ligand; neimplicarea atomilor de oxigen care definesc pozițiile active coordinativ în funcția de criptand al ligandului (respectiv nedispersarea capacității coordinative a acestora); posibilitatea ocupării tuturor pozițiilor active coordinativ; conservarea prin coordinare, a conformației edificiului polianionic; implicarea transferului de sarcină cation de tip *d* —> heteropolianion ligand în procesul de coordinare; gradul mai ridicat al simetriei de ansamblu a speciilor complexe și a simetriei locale a poliedrelor de coordinare. O parte dintre aceste aspecte sunt de asemenea în măsură să justifice succesiunea diferită a celor două categorii de heteropolianioni complecși în raport cu diferiți cationi de tip *d* avuți în vedere [7,8].

Bibliografie

1. SOUCHAY, P.A., Ions Minereaux Condenses, Masson, Paris, 1974
2. POPE, M.T., Heteropoly and Isopoly Oxometalates, Springer Verlag. Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983
3. TSIGDINOS, G.A., Heteropoly, Compounds of Molybdenum and Tungsten, 1980
4. WEAKLEY, T.J.R., Some aspects of heteropolymolybdates and heteropolytungstates, Structure and bonding, **18**, 1974
5. MIRONOV, V. și MĂRUȚOIU, C., Analele Universității București, **II**, 1993, p. 23
6. MARCU, Gh., MIRONOV, V. și BOTAR, A., Rev. Chim. ,(București), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 434
7. MARCU, Gh., MIRONOV, V. și BOTAR, , A., Rev. Chim., (București),**41**, nr. 7-8, 1990, p. 562
8. MIRONOV, V. și MARCU, Gh., Rev. Chim.,(București), în curs de apariție
9. FISCHER, J., RICHARD, L. și WEISS, R., J. Amer. Chem. Soc., **98**, nr. 10, 1976, p. 3050
10. JEANIN, Y. și MARTIN-FRERE,J., J. Inorg. Chem., **18**, 1979, p. 3010

Intrat în redacție: 27 II 1996

ILIE SIMINICEANU
FLORINA UNGUREANU

Reformarea metanolului cu vapori de apă

I. Studiu termodinamic

C.Z.: 547.261

The methanol-steam reforming (MSR) is a main method to convert methanol into a hydrogen rich gas for fuel cells. This paper presents an evaluation method of the MSR process performance. The dependence of thermal effectiveness on pressure (P), temperature (T) and input steam/methanol ratio (a) has been established. The effectiveness has a maximum at T=473K and a = 1.75, and in these conditions the dry gas contains 74.83%H_2, 24.68% CO_2, 0.41% CO and only 40 ppmv methanol. These results are very useful for the design of the kinetic experiments.

Metanolul este tot mai mult utilizat ca vector de energie, în special ca sursă de hidrogen pentru alimentarea pilelor indirecte cu combustibil [1,2]. În ultimul timp s-au făcut progrese notabile în dezvoltarea unor instalații ce includ reactorul de transformare a metanolului în hidrogen și pila de combustie, aplicabile la motoare de autovehicule nepoluante [3].

Sunt posibile trei procedee catalitice principale de conversie a metanolului în hidrogen, descrise de ecuațiile stoechiometrice:

(I) descompunerea metanolului:

$$CH_3OH = CO + 2H_2 \quad (1)$$

(II) reformarea cu vapori de apă:

$$CH_3OH = CO + 2H_2 \quad (1)$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (2)$$
$$CH_3OH + H_2O = CO_2 + 3H_2 \quad (3)$$

(III) oxidarea parțială:

$$CH_3OH + 1/2O_2 = CO + H_2 + H_2O \quad (4)$$
$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \quad (2)$$
$$CH_3OH + 1/2O_2 = CO_2 + 2H_2 \quad (5)$$

Prin simpla comparare a acestor trei variante stoechiometrice se poate remarca avantajul procedeului de reformare cu abur, care permite obținerea unei cantități de hidrogen cu 50% mai mare, raportată la aceeași cantitate de metanol, decât în celelalte două procedee.

În această lucrare se prezintă o metodă de evaluare a performanțelor procesului de reformare catalitică a metanolului cu vapori de apă. Metoda are la bază ipoteza, confirmată la alte procese puternic endoterme [4], că transferul de căldură către suprafața de reacție este treaptă determinantă de viteză, iar

Prof. dr. ing. ILIE SIMINICEANU și ing. FLORINA UNGUREANU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, Facultatea de Chimie Industrială

transformările chimice decurg, practic, la echilibru. Se stabilește un sistem de ecuații algebrice care include modelul matematic la echilibru precum și ecuațiile bilanțului termic. Se definește un randament termic și se corelează această mărime cu parametrii de operare. În final, se evaluează, prin simulare pe calculator, condițiile de operare (presiunea, temperatura, raportul abur/metanol) în care concentrația hidrogenului în gazele finale și randamentul termic sunt maxime.

Rezultatele acestui studiu preliminar permit o proiectare rațională și eficientă a determinărilor cinetice necesare formulării catalizatorului și conceperii reactorului.

Stabilirea modelului matematic

Pentru stabilirea modelului matematic al procesului de reformare a metanolului cu vapori de apă, la echilibru, se aplică metoda constantelor de echilibru [5,6]. Aceasta implică un număr relativ mic de ecuații stoechiometrice cunoscute. În acest proces, se poate ușor demonstra, aplicând metoda matricială [5], că ecuațiile stoechiometrice (1) și (2) sunt liniar independente. Se consideră ca reactanți valoroși metanolul în reacția (1) și monoxidul de carbon în reacția (2) și se definesc gradele de transformare ale acestor componente. Se obțin astfel ecuațiile de bilanț (6), precum și expresiile fracțiilor molare (7).

$$n_{Me} = n^o_{Me}(1-\alpha) \quad n_{CO_2} = n^o_{Me}\beta$$

$$n_{CO} = n^o_{Me}(\alpha-\beta) \quad n_{H_2O} = n^o_{Me}(a-\beta) \tag{6}$$

$$n_{H_2} = n^o_{Me}(2\alpha+\beta) \quad n_T = n^o_{Me}(1+a+2\alpha)$$

$$x_{Me} = \frac{1-\alpha}{1+a+2\alpha} \quad x_{H_2O} = \frac{a-\beta}{1+a+2\alpha}$$

$$x_{CO} = \frac{\alpha-\beta}{1+a+2\alpha} \quad x_{CO_2} = \frac{\beta}{1+a+2\alpha} \tag{7}$$

$$x_{H_2} = \frac{2\alpha+\beta}{1+a+2\alpha} \quad \sum_1^5 x_i = 1$$

Înlocuind expresiile (7) în ecuațiile de definiție ale constantelor de echilibru ale reacțiilor (1) și (2) rezultă:

$$K_{p1} - \frac{p^2(\alpha-\beta)(2\alpha+\beta)^2}{(1-\beta)(1+a+2\alpha)} = 0 \tag{8}$$

$$K_{p2} - \frac{\beta(2\alpha+\beta)}{(\alpha-\beta)(a-\beta)} = 0 \tag{9}$$

Ecuațiile (8) și (9) sunt valabile la presiuni relativ mici (P < 5,0 MPa), când abaterile de la legile gazelor ideale sunt neglijabile la acest sistem [6]. Ecuațiile de calcul ale constantelor de echilibru s-au concretizat pe baza datelor termodinamice din literatură [7], sub forma:

$$lgK_{p1} = -\frac{3971,00}{T} - 9,218 + 7,492lgT - 1,77 \cdot 10^{-3}T + 0,311 \cdot 10^{-7}T^2 \tag{10}$$

$$lgK_{p2} = \frac{2217,18}{T} - 3,27467 + 0,29693\ lgT + 0,35238 \cdot 10^{-3}T - 0,50773 \cdot 10^{-7}T^2 \tag{11}$$

Sistemul ecuațiilor algebrice neliniare (8-11) constituie modelul matematic al procesului la echilibru, pe baza căruia se pot determina gradele de transformare α și β în funcție de temperatură (T), presiune (P) și raportul molar inițial al reactanților (a). De la gradele de transformare se poate trece apoi la fracțiile molare x_i, cu ecuațiile (7) sau la fracțiile molare raportate la gazul uscat X_i, cu ajutorul ecuațiilor (12):

$$X_{Me} = \frac{1-\alpha}{1+2\alpha+\beta} \quad X_{CO_2} = \frac{\beta}{1+2\alpha+\beta} \tag{12}$$

$$X_{CO} = \frac{\alpha-\beta}{1+2\alpha+\beta} \quad X_{H_2} = \frac{2\alpha+\beta}{1+2\alpha+\beta}$$

Reacțiile (12) permit compararea fracțiilor X_i calculate cu compoziții determinate prin analiză la cromatograf. Bilanțul termic al procesului global endoterm de reformare a metanolului se exprimă prin relația (13):

$$Q_o + Q_{ex} = Q + Q_R \tag{13}$$

în care:

$$Q_o = \sum n_i^o \int_{298}^{T_o} C_{pi} dT \ , \qquad i = M_e \ , H_2O, CO, CO_2 \ , H_2 \tag{14}$$

$$Q = \sum n_i \int_{298}^{T} C_{pi} dT \ , \qquad i = M_e \ , H_2O, CO, CO_2 \ , H_2 \tag{15}$$

$$Q_R = n_{Me}^o [\, (-\Delta R_1 H_T^o)\, \alpha + (-\Delta R_2 H_T^o \ )\, \beta] \tag{16}$$

Prin concretizarea ecuației lui Kirchoff, folosind o valoare medie a capacității calorice molare a componenților în intervalul 298-600K, s-au obținut expresiile entalpiilor de reacție (17) și (18):

$$\Delta R_1 H_T^o = 83475,10 + 29,51 \cdot T \tag{17}$$

$$\Delta R_2 H_T^o = -43190,60 + 6,939 \cdot T \tag{18}$$

După înlocuirea expresiilor (6) pentru n_i în (15) și ordonarea sistemului (13-18), rezultă:

$$O_{ex} = n_{Me}^o [74680,8\alpha - 45258,36\beta - (57,89 + 34,07a)\, T_o + (57,89 + 34,07a + 59,02\alpha + 13,88\beta)\, T] \tag{19}$$

Ecuația (19) permite determinarea consumului extensiv de căldură (Js^{-1}) în proces. Consumul specific de căldură raportat la un mol de hidrogen obținut, are expresia (20), rezultată din (19) și (6):

$$q_{ex} = \frac{74680,80\alpha - 45258,36\beta - (57,89 + 34,07a)\, T_o + (57,89 + 34,07a + 59,02\alpha + 13,88\beta)\, T}{(2\alpha + \beta)} \tag{20}$$

Din ecuația (20) se poate obține consumul specific minim, dacă se pun condițiile: $\alpha=\beta=1$, $a=1$ și $T=T_o$. Rezultă:

$$(q_{ex})_{min} = 17048,83 \text{ J/mol } H_2$$

Această valoare coincide cu suma algebrică a efectelor termice standard ale reacțiilor (1) și (2), calculate cu legea lui Hess pentru un mol de hidrogen. Se definește un randament termic:

$$\eta_q = \frac{(q_{ex})_{min}}{q_{ex}} \tag{21}$$

a cărui expresie devine:

$$\eta_q = \frac{2\alpha + \beta}{4,3804\alpha - 2,6546\beta - (9,396 + 1,938a) \cdot 10^{-3} T_o + (3,396 + 1,998a + 3,462\alpha + 0,814\beta) \cdot 10^{-3} T} \tag{22}$$

Sistemul ecuațiilor (7-12) și (22) s-a rezolvat pe calculator cu programul MATHCAD, obținând valorile α, β, x_i, X_i și η_q pentru parametri în intervalele a=1,0-4,0, T=373-673K, P=0,1-5,0 MPa și T_o = 423K.

Rezultate și discuții

Tabelul 1 prezintă valorile gradelor de transformare α și β în funcție de presiune, temperatură și raportul molar al reactanților.

Tabelul 1

DEPENDENȚA GRADELOR DE TRANSFORMARE DE PRESIUNE, TEMPERATURĂ ȘI COMPOZIȚIA INIȚIALĂ

P	T	a=1		a= 1.5		a=2		a= 2.5		a=3	
[MPa]	[K]	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β
0.1	423	0.9859	0.9332	0.9984	0.9908	0.9993	0.9954	0.9996	0.9971	0.9997	0.9978
	473	0.9984	0.8933	0.9997	0.9756	0.9998	0.9872	0.9999	0.9914	0.9999	0.9935
	523	0.9997	0.8353	0.9998	0.9430	0.9999	0.9350	1.00	0.9540	1.00	0.9833
	573	0.9999	0.7684	0.9999	0.8928	1.00	0.8879	1.00	0.9178	1.00	0.9646
	623	0.9999	0.6976	1.00	0.8298	1.00	0.8303	1.00	0.8705	1.00	0.9354
1.0	423	0.7845	0.774	0.9021	0.8969	0.9473	0.944	0.9679	0.9655	0.9788	0.9769
	473	0.9131	0.8482	0.9755	0.9535	0.9888	0.9766	0.9936	0.9852	0.9959	0.9895
	523	0.9795	0.8271	0.9942	0.9383	0.9973	0.9657	0.9985	0.9767	0.999	0.9824
	573	0.9956	0.7669	0.9984	0.8918	0.9992	0.9344	0.9995	0.9537	0.9997	0.9643
	623	0.9989	0.6973	0.9995	0.8295	0.9997	0.8878	0.9998	0.9176	0.9999	0.9353
2.0	423	0.6631	0.6581	0.7868	0.7837	0.8585	0.856	0.9023	0.9003	0.9302	0.9285
	473	0.8207	0.7828	0.924	0.9058	0.9605	0.9492	0.9763	0.9683	0.9845	0.9783
	523	0.9349	0.807	0.9784	0.9254	0.9897	0.9588	0.9941	0.9725	0.9962	0.9797
	573	0.9835	0.7626	0.994	0.8887	0.9971	0.9326	0.9983	0.9528	0.9989	0.9636
	623	0.9957	0.6963	0.9982	0.8288	0.999	0.8873	0.9994	0.9173	0.9996	0.9351
4.0	423	0.4874	0.4856	0.5909	0.5894	0.7299	0.6676	0.7299	0.7287	0.7782	0.7772
	473	0.6565	0.6413	0.7772	0.7666	0.8494	0.8414	0.8946	0.8882	0.9239	0.9186
	523	0.8057	0.7324	0.9043	0.8629	0.9465	0.9192	0.9668	0.9468	0.9779	0.9621
	573	0.9215	0.7382	0.9669	0.8695	0.9828	0.9208	0.9897	0.945	0.9933	0.9584
	623	0.9754	0.69	0.9893	0.8236	0.9943	0.8838	0.9965	0.915	0.9977	0.9334

Valorile din tabelul 1 arată o influență negativă, previzibilă, a creșterii presiunii asupra celor două grade de transformare. De aceea, se recomandă operarea la presiunea cea mai mică la care gazele învinge rezistența la curgere a stratului de catalizator.

În tabelul 2 sunt redate valorile gradelor de transformare și ale randamentului termic la presiunea atmosferică. Datele evidențiază existența unui maxim al randamentului termic la raportul molar inițial i=1,75. Pentru același raport randamentul scade cu creșterea temperaturii.

Tabelul 2

DEPENDENȚA GRADELOR DE TRANSFORMARE ȘI A RANDAMENTULUI TERMIC DE TEMPERATURĂ ȘI COMPOZIȚIA INIȚIALĂ LA PRESIUNE ATMOSFERICĂ

compoziția inițială la presiunea atmosferică.

T									
[k]		a=1	a=1.5	a=1.75	a=2	a=2.5	a=3	a=3.5	a=4
423	α	0.9859	0.99841	0.999	0.99934	0.99964	0.99977	0.99984	0.99989
	β	0.9332	0.99086	0.0039	0.99549	0.99705	0.99783	0.99829	0.99859
	η_g	0.74947	0.77282	0.8445	0.76564	0.75689	0.74791	0.73896	0.73015
473	α	0.99844	0.99973	0.9998	0.99988	0.99994	0.99996	0.99997	0.99998
	β	0.89333	0.97568	0.98322	0.98724	0.9914	0.99352	0.99481	0.99567
	η_g	0.63937	0.66991	0.7222	0.66147	0.64935	0.63666	0.62406	0.61175
523	α	0.99977	0.99994	0.99995	0.99997	0.99998	0.99999	0.99999	1.00
	β	0.83539	0.94302	0.95898	0.96816	0.97812	0.98337	0.9866	0.98878
	η_g	0.5519	0.58302	0.623	0.57726	0.56516	0.55169	0.53809	0.52478
573	α	0.99996	0.99998	0.99999	0.99999	1.00	1.00	1.00	1.00
	β	0.76849	0.89284	0.91874	0.93508	0.95408	0.96461	0.97125	0.97581
	η_g	0.48055	0.5085	0.54176	0.50637	0.4961	0.48351	0.47038	0.45736
623	α	0.99999	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	β	0.69766	0.8298	0.8642	0.88799	0.9178	0.93541	0.94692	0.95499
	η_g	0.3749	0.39287	0.47267	0.3942	0.38825	0.37905	0.36861	0.3578

Tabelul 3 prezintă concentrațiile componentelor din gazul uscat, definite prin relațiile (12), la presiunea atmosferică. Se observă, că în toate condițiile studiate concentrația monoxidului de carbon depășește limita admisă de pilele de combustie tip PEMFC [3].

Diagramele 1 și 2 arată faptul că modelul matematic format din ecuațiile algebrice neliniare (8), (9), (10) și (11) prezice corect dependența compoziției de parametrii de operare. Maximul lui β în funcție de temperatură este consecința caracterului termic opus al celor două reacții.

Diagrama din figura 3 evidențiază caracterul extremal al variației randamentului termic cu excesul de abur. La toate temperaturile randamentul este maxim când a = 1,75.

La diagramele din figurile 4a-4b sunt reprezentate variațiile compoziției gazelor uscate, obținute cu ecuațiile (12), în funcție de gradele de transformare. La condițiile în care randamentul termic este maxim (T=473, a=1,75) rezultă un gaz cu 74,89% H_2, 24,68% CO_2, 0,417%CO și numai 40 ppm metanol rezidual. Pentru a obține un gaz cu mai puțin de 1000 ppm CO, este necesară o eliminare avansată a acestui compus. Se poate aplica procedeul metanării catalitice, hidrogenul necesar fiind prezent în amestec.

Tabelul 3

COMPOZIȚIA GAZULUI USCAT REZULTAT LA PRESIUNEA ATMOSFERICĂ

T [K]		a=1	a=1.5	a=1.75	a=2	a=2.5	a=3	a=3.5	a=4
448	X_{Me} (ppm)	1180	160	100	70	40	20	15	10
	X_{CO} %	2.014	3.53	0.24	0.182	0.122	0.092	0.073	0.061
	X_{CO_2} %	23.46	24.732	24.817	24.862	24.908	24.931	24.945	24.954
	X_{H_2} %	74.408	74.90	74.933	74.95	74.967	74.975	74.98	74.984
473	X_{Me} (ppm)	400	700	40	30	20	10	7.03	5.058
	X_{CO} %	2.702	0.605	0.417	0.317	0.214	0.161	0.129	0.108
	X_{CO_2} %	22.964	24.545	24.686	24.761	24.839	24.879	24.903	24.919
	X_{H_2} %	74.294	74.844	74.893	74.919	74.945	74.959	74.967	74.973
523	X_{Me} (ppm)	60	20	9.63	6.71	3.79	2.41	1.65	1.19
	X_{CO} %	4.286	1.444	1.035	0.802	0.55	0.417	0.336	0.281
	X_{CO_2} %	21.784	23.917	24.223	24.398	24.588	24.687	24.748	24.789
	X_{H_2} %	73.924	74.638	74.74	74.799	74.862	74.896	74.916	74.93
573	X_{Me} (ppm)	10	3.89	2.6	1.85	1.07	0.69	0.477	0.345
	X_{CO} %	6.142	2.752	2.073	1.65	1.161	0.893	0.724	0.608
	X_{CO_2} %	20.393	22.936	23.445	23.763	24.129	24.331	24.457	24.544
	X_{H_2} %	72.429	73.407	73.688	74.587	74.659	74.777	74.819	74.848

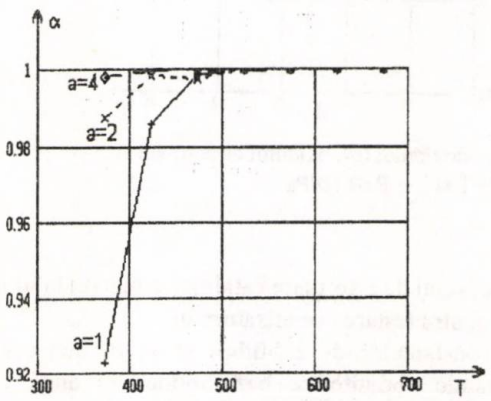


Fig. 1. Variația gradului de transformare α cu temperatura și *a* la P=0,1 MPa

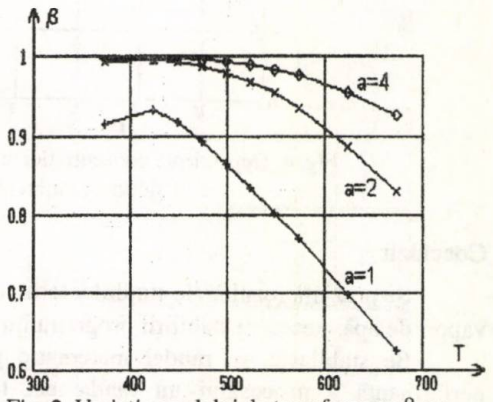


Fig. 2. Variația gradului de transformare β cu temperatura și *a* la P=0,1 MPa

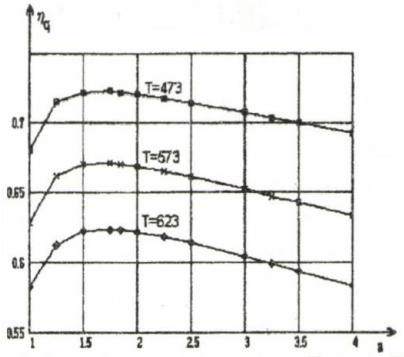


Fig. 3. Variația randamentului termic cu T și *a* la T_o=423K și P=0,1 MPa

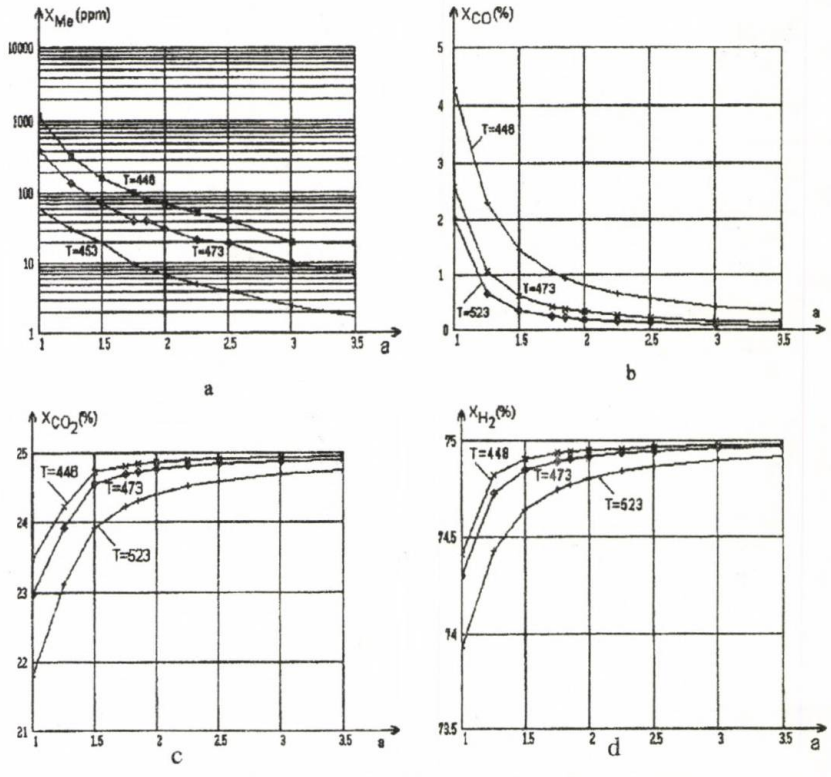


Fig. 4. Dependența concentrației metanolului (a), monoxidului (b), oxidului de carbon (c) și hidrogenului (d) în gaz uscat de T și *a* la P=0,1MPa

Concluzii

Se prezintă rezultatele studiului termodinamic al procesului de reformare catalitică a metanolului în vapori de apă, necesare stabilirii programului experimental pentru testarea catalizatorului.

Se stabilește un model matematic prin metoda constantelor de echilibru și se definește ca performanță a procesului un randament termic. Rezultatele obținute pe baza modelului arată că randamentul termic este maxim la un raport abur/metanol =1,75.

La condițiile optime de operare evaluate prin această metodă (a=1,75, P=0,1MPa, T=473K, T_o=423K) rezultă un gaz ce conține 74,83%H_2, 24,68%CO_2, 0,417%CO și numai 40 ppm metanol. Eliminarea monoxidului de carbon până la concentrații acceptabile de pilele indirecte se poate realiza catalitic prin metanare.

Notaţii şi indici

a - raportul molar iniţial al reactanţilor, n^o_{H2}/n^o_{Me}, mol/mol;
C_{pi} - capacitatea calorică molară a componentului i, J/molK;
Kp_1, Kp_2 - constanta de echilibru a reacţiei (1), respectiv (2);
Me - metanol;
n^o_i - debit molar iniţial al componentului i, mol/s;
n_i - debit molar la un moment dat, mol/s;
n_T - număr total de moli, mol/s;
P - presiunea totală, MPa;
ppm - parte pe milion (volum);
Q_o - entalpia masei de reacţie iniţiale, J/s;
Q - entalpia masei de reacţie finale, J/s;
Q_R - efectul termic al procesului global, J/s;
Q_{ex} - fluxul termic schimbat cu mediul exterior, J/s;
q_{ex} - consumul specific de căldură, J/mol H_2;
$(q_{ex})_{min}$ - consumul specific minim de căldură, J/mol H_2;
T - temperatura în reactor, K;
T_o - temperatura iniţială, K;
x_i - fracţie molară a componentului i, mol/mol;
X_i - fracţie molară în gazul uscat, mol/mol;
α - gradul de transformare al metanolului (η_{Me}) în reacţia (1);
β - raportul dintre gradul de transformare al metanolului şi gradul de transformare al monoxidului de carbon, η_{Me}/η_{CO};
$\Delta_{R1}H^o_T$ - efectul termic al reacţiei (1), J/mol;
$\Delta_{R2}H^o_T$ - efectul termic al reacţiei (2), J/mol;
η_q - randamentul termic, definit prin relaţia (21).

Bibliografie

1. YAMAMOTO, T., Internat. Chem. Eng., **14**, nr. 3, 1974, p. 593
2. PLETCHER, D. şi WALSH, F.C., Industrial Electrochemistry, 2nd Edition, Chapman and Hall, Londra, 1990
3. GANSER, B., Verfahrensanalyse: Wasserstoff aus Methanol und dessen Einsatz in Brennstoffzellen für Fahrzengantriebe, K.F.A., 1993
4. SIMINICEANU, I., CALISTRU, I. şi POP, Al., Hung. Journal of Industrial Chemistry, **7**, nr. **3**, 1979, p. 279
5. SIMINICEANU, I., Bazele tehnologiei chimice anorganice, Institutul Politehnic Iaşi, 1987
6. SIMINICEANU, I., PETRILĂ, C. şi POP, Al., Chemische Technik (Leipzig), **35**, nr. 12, 1983, p. 628
7. SANDLER, I.S., Chemical and Engineering Thermodynamics, Ed. a 2-a, Weley, New York, 1989

Intrat în redacţie: 21.III.1996

TEODOR DEHELEAN
RADU VÂLCEANU
CHANG-MING HU
JIN-XIN XIAO

Fluorotenside pe bază de săruri cuaternare de amoniu

C.Z.: 661.52

This work presents the results of our investigation regarding the surface properties of tetraalkyl-(-CH_3,-C_2H_5,-C_4H_9) ammonium salts of perfluorooctanoic and perfluorononanoic acids.
From the investigation carried out we concluded that the obtained products had a surfactant behavoiur with special surface propertied.

Sărurile cuaternare de amoniu ale acizilor perfluorocarboxilici au restul hidrofob cu sarcină electrică negativă și fac parte din grupa compușilor superficial activi anionici.

Cationul, conținând atomul de azot cuaternar, conferă moleculei proprietăți solubilizante, reologice și superficial active deosebite, care au fost cercetate având în vedere și o asemănare cu compușii cu azot cuaternar cunoscuți ca agenți de suprafață cationici.

Proprietățile acizilor perfluorocarboxilici și ale derivaților lor sunt influențate marcant de natura și tăria legăturii F-C din lanțul perfluoroalchilic și de efectul inductiv al lanțului asupra electronegativității anionului [1-3].

Compușii cercetați au fost obținuți conform reacției (I).

$$R_4NOH + R_FCOOH \longrightarrow R_FCOO^- + NR_4 + H_2O \qquad (I)$$

în care:

$$R = -CH_3, -C_2H_5, -C_4H_9 \text{ și}$$
$$R_F = -C_nF_{2n+1}, \text{ cu } n = 7 \text{ și } 8$$

Hidroxizii de tetraalchilamoniu sunt baze tari, iar acizii perfluorocarboxilici sunt și ei acizi tari, astfel că reacțiile sunt practic totale.

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor privind proprietățile superficiale și de utilizare ale sărurilor de tetraalchil-(-CH_3, -C_2H_5, -C_4H_9) amoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic, fiind aplicate în acest scop metode și tehnici experimentale corespunzătoare [2,4-6].

Proprietățile deosebite ale compușilor obținuți îndreptățesc interesul pentru cercetarea unor astfel de compuși [7-9].

Lucrarea este o continuare a cercetărilor proprii în acest domeniu [10].

Partea experimentală

Sărurile de tetrametilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic sunt substanțe solide în condiții normale, iar celelalte sunt lichide. Compușii obținuți au fost simbolizați astfel: $C_7F_{15}COON(CH_3)_4$ = C_8NMe_4, $C_7F_{15}COON(C_2H_{54})$=C_8NEt_4, $C_7F_{15}COON(C_4H_9)_4$=C_8NBut_4, $C_8F_{17}COON(CH_3)_4$ = C_9NMe_4, $C_8F_{17}COON(C_2H_5)_4$ = C_9NEt_4, $C_8F_{17}COON(C_4H_9)_4$ = C_9NBut_4.

Dr. ing. TEODOR DEHELEAN, Academia Română, Institutul de Chimie Timișoara, prof. dr. CHANG-MING HU,Institutul de Chimie Organică, Shanghai (Shanghai Institute of Organic Chemistry), prof. dr. JIN-XIN XIAO, East China University od Science and Technology

Tabelul 1

VARIATIA TENSIUNII SUPERFICIALE A SOLUȚIILOR APOASE ALE SĂRURILOR DE TETRAALCHILAMONIU ÎN FUNCȚIE DE CONCENTRAȚIE, LA 20°C, COMPARATIV CU LSNa

Produsul	Tensiunea superficială, în mN/m în funcţie de concentraţia procentuală, %							
	1,00	0,50	0,25	0,125	0,062	0,031	0,016	Obs.
C8NMe4	17,39	18,18	26,66	36,36	41,60	46,00*	58,00*	
C8NEt4	20,00	19,51	21,62	30,76	40,00	45,60	57,33	
C8NBut4	21,05	21,62	21,63	23,52	28,57	38,09	47,10	
C9NMe4	17,17	17,39	18,60	22,22	33,33	44,00*	56,00*	
C9NEt4	16,90*	18,51	19,04	19,04	21,62	30,76	46,56	
C9NBut4	21,02	21,05	21,05	22,00	22,00	25,80	34,78	
LSNa	38,70	38,82	38,90	43,06	51,69	57,79	62,40	

Obs. Valorile cu asterisc sunt aproximative.

Tabelul 2

PROPRIETĂȚILE SPUMOGENE ALE SĂRURILOR DE TETRAALCHILAMONIU ALE ACIDULUI PERFLUOROOCTANOIC, LA 20°C

Timpul, min	Volumul spumei în cm^3, corespunzătoare produsului, la concentraţia, %								
	C8NMe4			C8NEt4			C8NBut4		
	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25
0	500	500	240	600	525	350	170	100	-
0,5	490	490	225	550	500	300	160	75	-
5	480	475	200	500	475	280	120	45	-
10	480	475	200	500	475	280	100	45	-
30	450	390	170	350	375	250	100	40	-
60	400	300	125	250	250	225	90	40	
120	350	230	60	200	200	180	70	25	

Tensiunile superficiale s-au determinat prin metoda stalagmometrică și prin metoda greutății picăturii de lichid [2].

În acest sens s-au preparat soluții de 1% în apă bidistilată, care s-au diluat progresiv, măsurându-se de fiecare dată tensiunea superficială.

În tabelul 1 sunt prezentate rezultatele determinărilor și condițiile de determinare comparativ cu laurilsulfatul de sodiu (LSNa).

Din datele tabelului 1, folosind un program original de calcul și reprezentarea grafică - programul TESCRIS.PAS, rulat pe un calculator IBM-PC - 486, s-au determinat concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare, conform tabelului 6.

În figurile 1 și 2 sunt prezentate grafic variațiile tensiunilor superficiale în funcție de concentrația în apă și determinarea concentrației critice micelare și a tensiunii superficiale corespunzătoare.

Proprietățile spumogene s-au determinat prin metoda Ross-Miles [2]. În tabelele 2 și 3 sunt prezentate rezultatele determinărilor pentru sărurile de tetraalchilamoniu ale acidului perfluorooctanoic, respectiv perfluorononanoic.

Sărurile de tetrametil- și tetraetilamoniu au proprietăți spumogene deosebite. Celelalte caracteristici ale spumelor s-au determinat conform STAS 5774-68, iar rezultatele sunt prezentate în tabelele 4 și 5.

Produsele obținute au putere de udare mare apreciată prin timpi de udare foarte mici. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în tabelul 6. Determinările s-au efectuat conform STAS 6097-68.

Tabelul 3

PROPRIETĂȚILE SPUMOGENE ALE SĂRURILOR DE TETRAALCHILAMONIU ALE ACIDULUI PERFLUORONONANOIC, LA 20°C

Timpul, min	Volumul spumei în cm^3, corespunzătoare produsului, la concentrația, %								
	C9NMe4			C9NEt4			C9NBut4		
	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25
0	175	300	320	130	375	350	225	50	-
0,5	175	300	320	130	375	350	220	35	-
5	170	280	290	120	325	315	200	25	-
10	170	260	260	115	275	315	185	25	-
30	140	230	240	65	275	300	150	25	-
60	115	225	240	55	250	275	100	25	-
120	100	160	230	50	200	250	50	20	-

Tabelul 4

CARACTERISTICILE SPUMELOR SOLUȚIILOR APOASE ALE SĂRURILOR DE TETRAALCHILAMONIU ALE ACIDULUI PERFLUOROOCTANOIC, LA 20°C, LA DIFERITE CONCENTRAȚII

Produsul, concentrația %	Timpul de separare a 50% lichid din spumă, sM	Puterea de spumare, cm^3	Stabilitatea spumei după 30 min, %	Densitatea spumei, g/cm^3	Coeficientul de spumare
C8NMe4;1	120	500	90,00	0,10	10
0,5	40	500	78,00	0,10	10
0,25	40	240	70,83	0,21	4,8
C8NEt4;1	30	600	58,33	0,08	12
0,5	30	525	71,43	0,09	10,5
0,25	150	350	71,43	0,14	7
C8NBut4;1	105	170	58,82	0,29	3,4
0,5	20	100	40,00	0,50	2
0,25	-	-	-	-	-

Concentrația critică micelară a laurilsulfatului de sodiu, determinată în aceleași condiții a fost de 0,1179%, iar tensiunea superficială corespunzătoare de 38,91mN/m (fig. 2).

Folosind un aparat tip Paulik-Paulik-Erdely, care înregistrează concomitent cele patru curbe: T, TG, DTG și DTA a fost cercetată comportarea la încălzire a sărurilor de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic.

Urmărind derivatogramele prezentate în figurile 3 și 4 se constată că nu se produc modificări importante până la temperatura corespunzătoare schimbării de stare. Ușoare denivelări pe curbele TG, DTG și DTA la temperaturi de 80-100°C se datorează urmelor de apă din probe.

Pierderea de greutate este continuă și marcantă la 200°C pentru compușii C_8NMe_4 și C_9NMe_4, la 150°C pentru compușii C_8NEt_4 și C_9NEt_4 și la 155°C pentru compușii C_8NBut_4 respectiv C_9NBut_4. Pierderile de greutate sunt endoterme și totale până la circa 300°C.

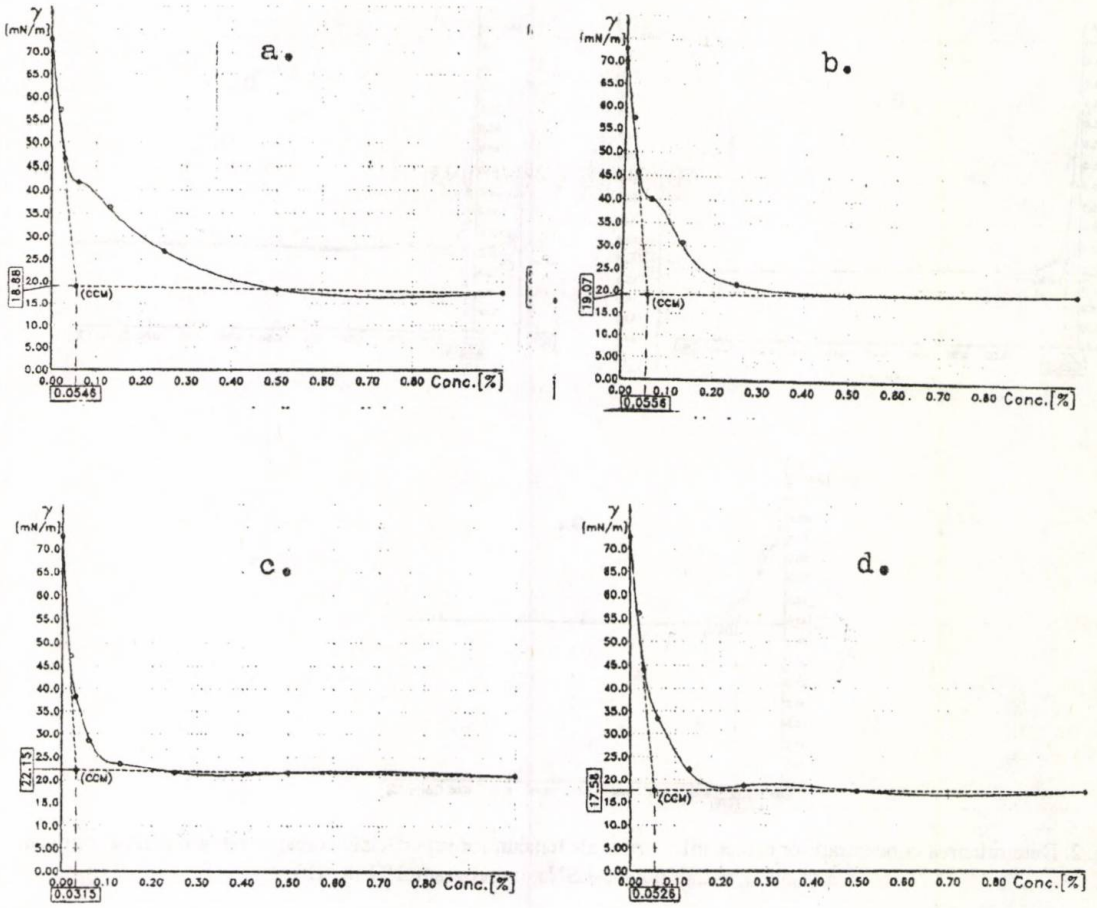


Fig. 1. Determinarea concentrațiilor critice micelare și ale tensiunilor superficiale corespunzătoare pentru compușii: a-C_8NMe_4; b-C_8NEt_4; c-C_8NBut_4; d-C_9NMe_4; cu programul TESCRIS

Tabelul 5

CARACTERISTICILE SPUMELOR SOLUȚIILOR APOASE ALE SĂRURILOR DE TETRAALCHILAMONIU ALE ACIDULUI PERFLURONONANOIC, LA 20°C, LA DIFERITE CONCENTRAȚII

Produsul, concentrația, %	Timpul de separare a 50% lichid din spumă, s	Puterea de spumare, cm^3	Stabilitatea spumei după 30 min, %	Densitatea spumei, g/cm^3	Coeficientul de spumare
C9NMe4;1	1620	175	80,00	0,28	3,5
0,50	390	300	76,66	0,17	6
0,25	300	320	81,25	0,16	6,4
C9NEt4;1	1200	130	50,00	0,38	2,6
0,50	180	375	73,33	0,13	7,5
0,25	600	350	85,71	0,14	7,0
C9NBut4;1	210	225	66,66	0,22	4,5
0,50	60	50	50,00	0,50	1
0,25	-	-	-	-	-

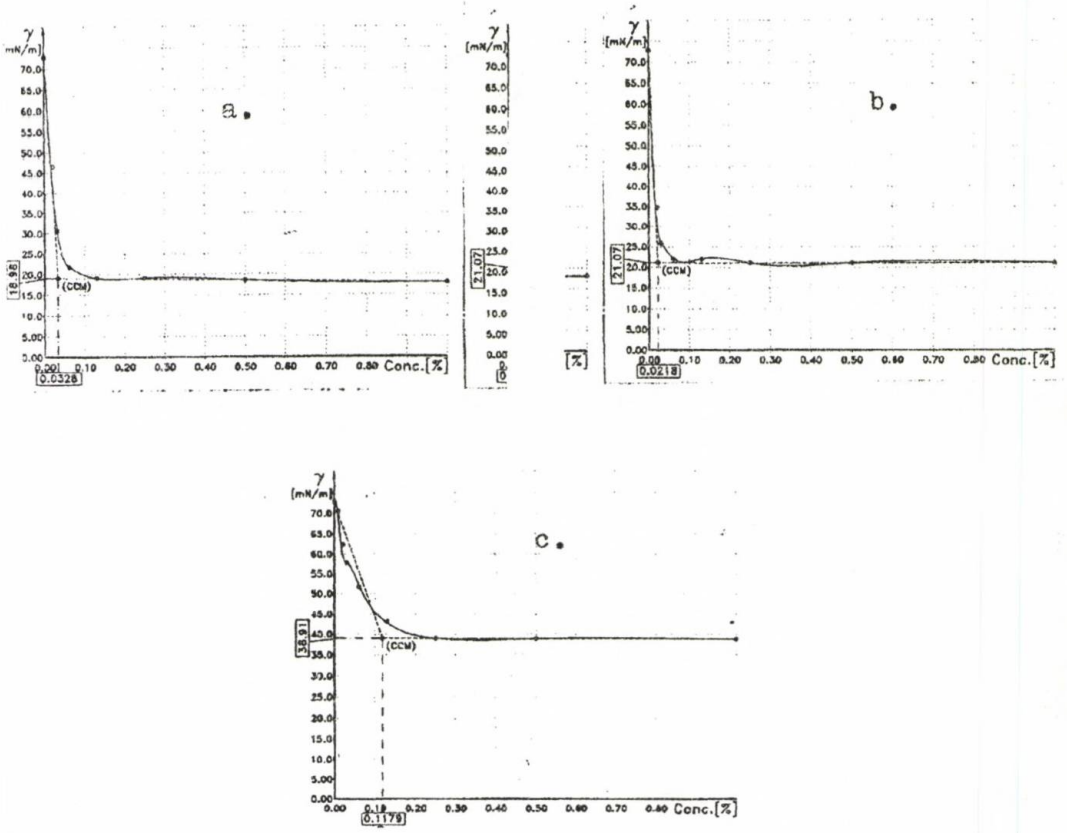


Fig. 2. Determinarea concentrațiilor critice micelare și ale tensiunilor superficiale corespunzătoare pentru compușii: a-C_9NEt_4; b-C_9NBut_4; c-LSNa, cu programul TESCRIS

Tabelul 6

PRINCIPALELE PROPRIETĂȚI SUPERFICIAL ACTIVE ALE SĂRURILOR DE TETRAALCHILAMONIU ALE ACIZILOR PERFLUOROOCTANOIC ȘI PERFLUORONONANOIC

Proprietăţi	C8N-			C9N-		
	Me4	Et4	But4	Me4	Et4	But 4
Viscozitatea sol. 1%, la 20°C, °E	0,97	1,05	1,00	1,00	2,06	1,05
Concentraţia critică micelară, %	0,0546	0,0556	0,0315	0,0526	0,0328	0,0218
Tensiunea superficială corespunzătoare, în mN/m, 20°C	18,18	19,07	22,15	17,58	18,98	21,07
Timpul de udare a sol. 0,5%, la 20°C, sec.	2	2	1	1	2	2
Aspectul soluţiei apoase, 1%	limpede	limpede	limpede	limpede	limpede	limpede

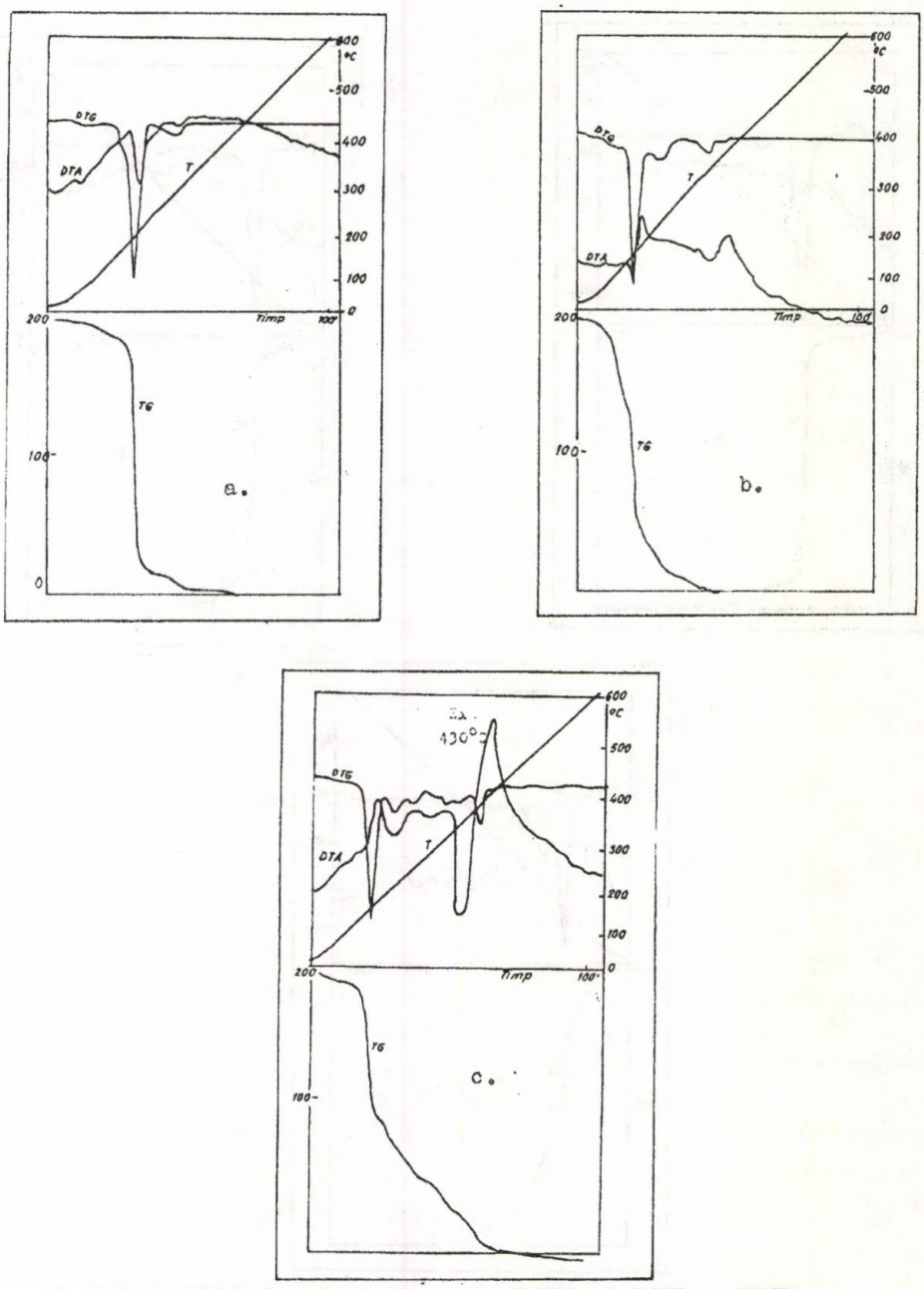


Fig. 3. Derivatogramele compușilor cercetați; a-C_8NMe_4; b-C_8NEt_4; c-C_8NBut_4

La sărurile de tetrabutilamoniu apar procese exoterme, mai mici la perfluorooctanoat și apreciabile la perfluorononanoat.

Concluzii

Sărurile de tetraalchil-(-CH_3, -C_2H_5, -C_4H_9) amoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic sunt fluorotenside cu activitate superficială deosebită în mediu apos.

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor originale privind proprietățile superficial active și de utilizare ale unor săruri de tetraalchilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic.

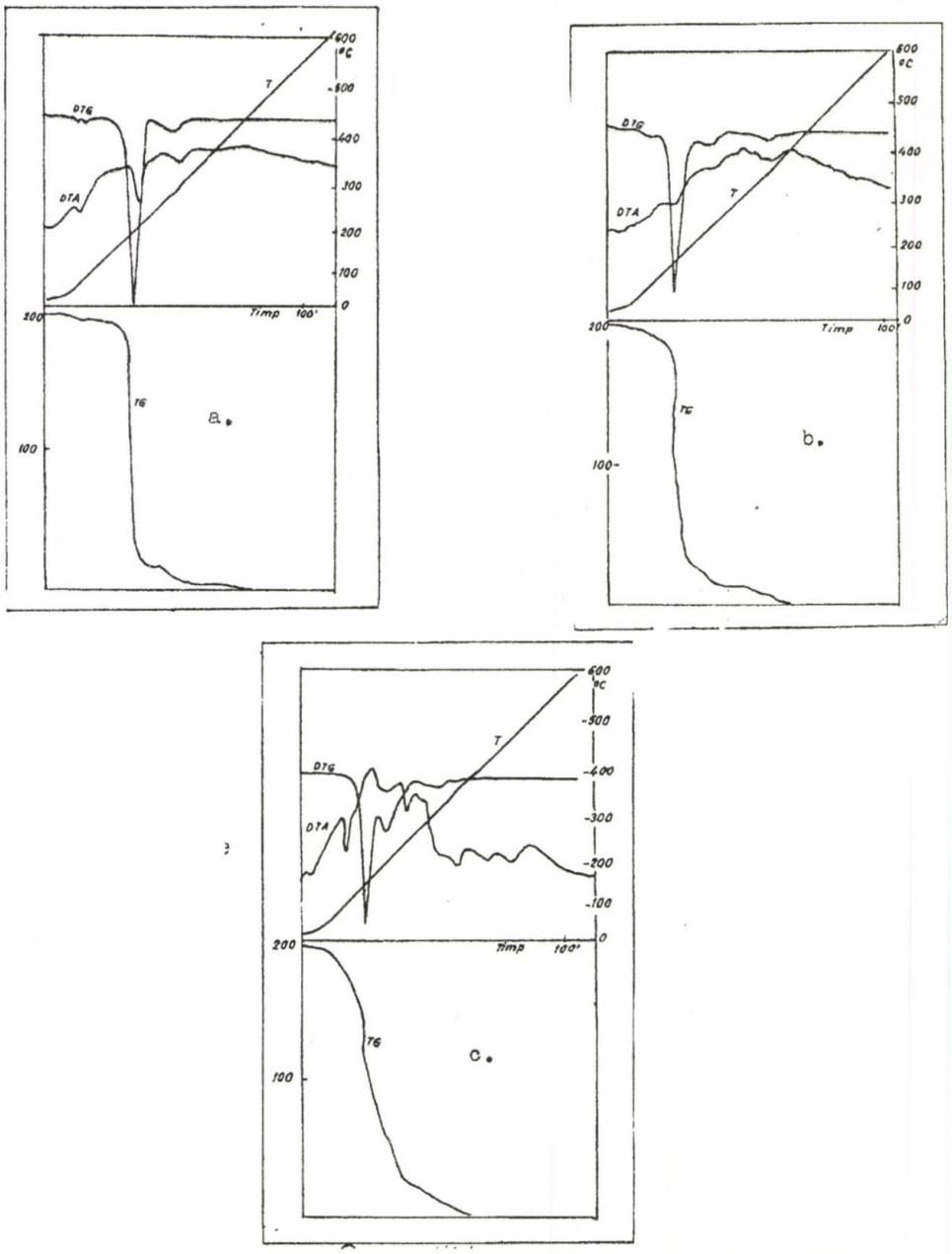


Fig. 4. Derivatogramele compușilor cercetați: a-C_9NMe_4; b-C_9NEt_4; c-C_9NBut_4

Pentru determinarea variației tensiunii superficiale în funcție de concentrație s-au folosit metoda stalagmometrică și metoda picăturii.

Concentrațiile critice micelare și tensiunile superficiale corespunzătoare s-au determinat cu un program original de calcul, programul TESCRIS. PAS, rulat pe un calculator IBM-PC 486, care oferă acurateţe, rapiditate și prezentare grafică deosebite. Concentrațiile critice micelare, determinate astfel, sunt în domeniul 0,02-0,06%, iar tensiunile superficiale corespunzătoare în domeniul 17-22,2 mN/m.

Proprietățile spumogene determinate cu metoda Ross-Miles au evidențiat putere de spumare mare, stabilități mari ale spumelor și densități mici.

Compușii sunt solubili în apă la 20°C, iar vâscozitățile diferă mult cu concentrația și temperatura.

Puterea de udare a compușilor cercetați este deosebită și a fost apreciată prin timpii de udare, care sunt foarte mici.

Din analiza termogravimetrică rezultă că produsele sunt stabile până la 150°C. Schimbarea de stare și descompunerea sărurilor de tetrametil și tetraetilamoniu ale acizilor perfluorooctanoic și perfluorononanoic sunt endoterme.

Lucrarea aduce o contribuție la caracterizarea unor compuși organofluorurați superficial activi.

Bibliografice

1. HUDLICKY, M., Chemistry of organic Fluorine Compounds, Ellis Horwood Ltd., Ed. aII-a, Ed. John Wiley & Sons, New York-Londra -Sydney-Toronto, 1976, p. 546
2. ADAMSON, W.A., Physical Chemistry of Surfaces, Ed. a IV-a, Interscience Publication, John Wiley & Sons, Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 1982, p. 20, 158, 260, 369, 461
3. SHEPPARD, W.A. și SHARTS, M.C., Organicheskaiya Khimiya Ftora, Ed. Mir, Moscova, 1982, p. 21, 118, 210
4. BALABAN, A.T., BANCIU, M. și POGANY, I., Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983, p. 13
5. ISHIKAWA, N. și SASABE, M., J. Fluorine Chem., 1984, p. 25, 241
6. CHEN, L.F., MOHTASAM, J. și GARD, G.L., J. Fluorine Chem., 1989, p. 42, 329
7. HOECHST, AG., Aliphatic Fluorochemicals, Ed. Hoechst AG, Frankfurt am Main, 1990, p. 3
8. BAYER, AG., Bayer Fluorotenside Product information, Leverkusen, 1991, p. 3
9. *** 3M (EAST) AG, Fluorad Product information, Ed. 3M (EAST)AG, Rotkreuz, Elveția, 1991
10. DEHELEAN, T., VÂLCEANU, N., BADEA, V., GUȘATU, N. și ENCEA, T., Zilele Academice Timișene, 25-27 mai 1995, Ed. Mirton, Timișoara, 1995, p. 179

Intrat în redacție: 29. I. 1997

STIMAȚI COLABORATORI!

NU UITAȚI SĂ VĂ REÎNNOIȚI ABONAMENTELE LA *REVISTA DE CHIMIE* PE ANUL 1998

CAMELIA GEORGETA CĂLIN

Condensarea 1,6 - bis - fenilalcandionelor cu furfurolul

C.Z.: 547.385.2

In this work are presented data reffering to the behavoiur, in basic environment, of 1,6-diketones, in the presence of another carbonylic compound.

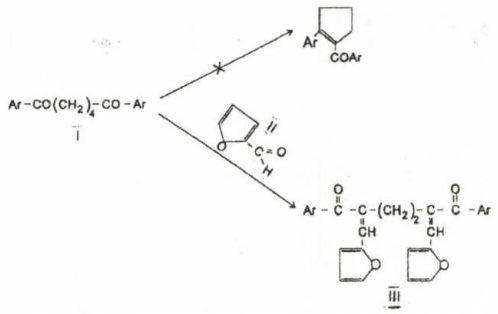
This study is meant at fiding out rohether, under the reaction conditions it is intra or intermolecular crotonic condensation that prevails.

În lucrarea [1] s-a precizat că 1,6-dicetonele suferă, în prezența catalizatorilor bazici o condensare crotonică intramoleculară, conducând la cetone nesaturate cu inel ciclopentenic; reacția este descrisă ca generală.

În aceste condiții s-a studiat comportarea unei 1,6-dicetone în prezența unui alt compus carbonilic reactiv, și s-a observat dacă în aceste condiții primează condensarea crotonică intra sau intermoleculară.

Ca urmare, s-a folosit un amestec de 1 mol 1,6-dicetonă (I) cu 2 moli furfurol (II) cu cantități catalitice de etoxid de sodiu [2-5].

S-a constatat că, în aceste condiții are loc o condensare crotonică intermoleculară, ducând la compusul (III):



Compusul III a fost izolat și structura sa a fost confirmată prin metode fizice - IR și RMN.

Din spectrul IR (fig. 1) al compusului III se observă, benzile de la 1640 cm^{-1} caracteristice $\nu_{C=O}$ și de la 1620, 1510, 1450 cm^{-1} corespunzătoare $\nu_{C=C}$ din nucleul benzenic și din domeniul 900-800 cm^{-1} ale nucleului benzenic 1,2,5 - trisubstituit.

Vibrațiile atribuite nucleului furanic apar în domeniul 3120 și 3170 cm^{-1} pentru benzile ν_{C-H}, iar la 1460, 1384 cm^{-1} ν_{inel}. La 1030 cm^{-1} și 600 cm^{-1} apare vibrația de deformație ν_{C-H}.

Dubla legătură este pusă în evidență prin vibrația de valență $\nu_{C=C}$ în domeniul 1570-1700 cm^{-1}. Vibrațiile de valență ν_{C-H} apar la 3010-3080 cm^{-1}, iar vibrația de deformație ν_{C-H} apare în afara planului la 660-1000 cm^{-1}.

Prin banda de la 1430 cm^{-1} este pusă în evidență vibrația de deformație a grupei metilen adiacentă dublei legături.

Dr. chim. CAMELIA CĂLIN, Academia de Studii Economice București

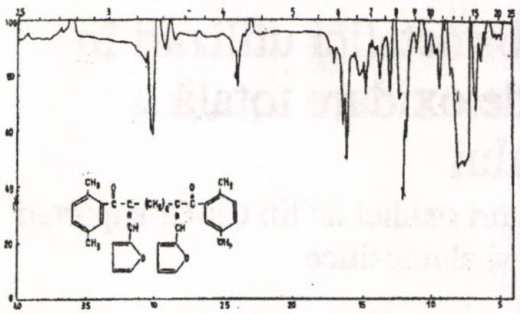


Fig. 1. Spectrul IR al compusului III

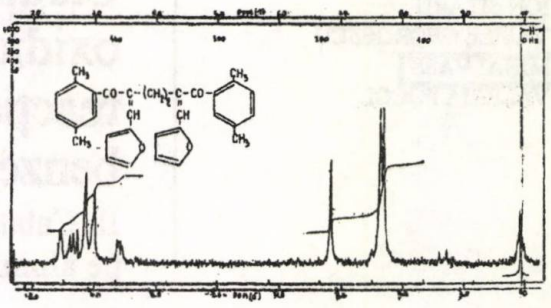


Fig. 2. Spectrul RMN al compusului III

Spectrul RMN al compusului III (fig. 2) prezintă, de asemenea, semnale la δ=2,24 ppm și 2,30 ppm corespunzătoare celor 4 grupe metil din cele două nuclee benzenice.

Și în acest caz valoarea celor două semnale este mai mică decât în cazul dicetonei.

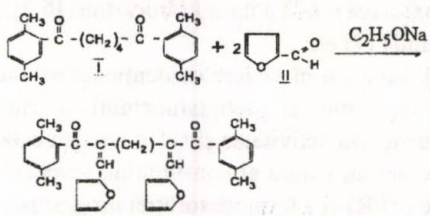
Semnalul de la δ=3,10 ppm este atribuit celor două grupe metilen.

Semnalul de la δ=6,5 ppm sub formă de dublet de dublet corespunde celor doi atomi de hidrogeni identici din cele două nuclee furanice (J = 1,5,3,0 Hz).

Multipletul de la δ=6,86-7,50 ppm corespunde cu 6H fenilici, 4H furanici și 2H olefinici.

Partea experimentală

Un amestec de 1 g 1,6-*bis*-(2,5-dimetilfenil)hexan-1,6-dione (I) dizolvată în 10 cm^3 etanol absolut și 1 g furfurol (II) se tratează cu 1 cm^3 etoxid de sodiu și se lasă timp de trei zile la rece:



III

Cristalele apărute se filtrează și se recristalizează din alcool etilic 95% obținându-se compusul III cu p.t. 181°C și randament 48%.

Concluzii

A fost sintetizat compusul 2,5-*bis*-furfuriliden-1,6-*bis*-(2,5-dimetilfenil)-hexan-1,6-diona prin reacția de condensare a 1,6-bis-(2,5-dimetilfenil)-hexan-1,6-diona cu furfurol.

Structura compusului de condensare, nou sintetizat a fost confirmată prin analiza spectrală în IR și RMN.

Bibliografie

1. CĂLIN, G.C., SÂRBU, P. și ȚEPEȘ, Gh., Progrese și perspective în fabricarea și prelucrarea fibrelor chimice, Săvinești, 1980
2. BĂRBULESCU, N., CĂLIN, G.C., ISAIC, M.A. și RĂCHIȚEANU, Gh., Al II-lea Congres Național de Chimie, București, 1981
3. CĂLIN, G.C., Teză de doctorat, 1982
4. BĂRBULESCU, E., CĂLIN, G.C. și BĂRBULESCU, N., Microsimpozion ICECHIM, 29-30 ianuarie, 1982
5. BĂRBULESCU, E. și CĂLIN, G.C., Congresul Național de Chimie, septembrie, 1987

Intrat în redacție: 14.02.1992

MIHAELA TEODORESCU
ION SITARU
VASILE GEORGESCU
MIHAI VASS
VALERIA POCOL

Caracterizarea catalizatorilor oxidici bimetalici utilizați în reacția de oxidare totală a benzenului

II. Catalizatori oxidici de tip Cu-Cr suportați pe alumină și alumosilice

C.Z.: 545 -4

The Cu-Cr-type oxide catalysts were studied by the programmed thermodesorption (PTD) and programmed thermoreduction (PTR) methods. The PTR I and PTR II curves rendered evident the effect of surface rearangement following the reduction. The hydrogen consumption, the curves configuration is influenced by the preparation route and nature of the support. The catalysts were during the total benzene oxidation process.

Utilizarea pe scară largă a catalizatorilor oxidici în procesele de sinteză, de oxidare totală sau parțială a diferitelor hidrocarburi, precum și în depoluare se datorează atât prețului mult mai scăzut decât al catalizatorilor platinici cât și activității și selectivității catalitice remarcabile.

Catalizatorii oxidici de tip Cu-Cr sunt utilizați în depoluare, în oxidarea CO din gazele de eșapare [1-4], în hidrogenarea CO [5], în oxidarea totală a unor hidrocarburi [6,7], în hidrogenarea metanolului [8], în conversia etanolului la acetaldehidă [7] etc.

Studiul acestui tip de catalizator are în vedere evidențierea rolului fiecărui component în parte, a modului de preparare, influența suportului și pretratamentului, a condițiilor de lucru, a gradului de reducere, care fiecare în parte influențează activitatea și selectivitatea catalitică.

În prezenta lucrare s-a efectuat un studiu al consumului, respectiv al desorbției hidrogenului prin metoda termoreducerii programate (TPR) și a termodesorbției programate (TPD) pe catalizatori oxidici de tip Cu-Cr suportați și nesuportați, faza activă fiind preparată prin descompunerea unui precursor complex.

Partea experimentală

Probele de catalizator

Materialul activ al acestui tip de catalizator a fost preparat prin precipitare la *p*H = 6-7 a unui amestec de azotați de Cu și Cr; $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ și $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ cu acid tartric în soluție de amestec de alcool etilic și hidroxid de amoniu 1N, în raport 1:1. Precipitatul uscat în vid la 90°C a fost analizat prin: analiză chimică elementară, spectroscopie IR și determinări magnetice. Ca urmare a interpretării datelor acestor analize s-a propus pentru precursorul complex următoarea formulă:

$$(Cr\ Cu_4\ Ta_6) \cdot 5H_2O$$

unde Ta reprezintă radicalul acidului tartric.

Probele de catalizator nesuportat s-au obținut prin calcinarea la 750°C timp de 6 h a precursorului complex.

Catalizatorii suportați au fost preparați prin două metode:

1. Depunerea complexului din soluție apoasă prin impregnare la sec pe două tipuri de suporți; γ-Al_2O_3 pastile cu diametrul de 6 mm pentru proba notată cu A_1 și γ-Al_2O_3 + 20% SiO_2 granule cu diametrul de 3-5 mm, pentru proba notată cu A_2.

Dr. fiz. MIHAELA TEODORESCU, fiz. ION SITARU, chim. VASILE GEORGESCU și chim. VALERIA POCOL, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică "I.G. Murgulescu" București

Tabelul 1

Simbolul catalizatorului	Metoda de preparare	Suport	Suprafața specifică, (m^2/g)
A_1	1	γ-Al_2O_3	143
A_2	1	γ-Al_2O_3+SiO_2	115
A_3	2	γ-Al_2O_3	167
A_4	2	γ-Al_2O_3+SiO_2	124

2. Sinteza complexului direct pe suport. Soluția de acid tartric și amestecul soluțiilor apoase ale azotaților de Cu și Cr au fost depuse succesiv (în această ordine) prin impreganre la sec pe cele două tipuri de suport; alumină pastilată pentru proba A_3 și alumosilice pentru proba notată cu A_4.

Catalizatorii astfel preparați au fost uscați timp de 12 h la 90°C și calcinați 6 h la 750°C. În tabelul 1 sunt prezentate suprafețele specifice ale probelor de catalizator.

Instalația experimentală și modul de lucru

Măsurătorile TPR s-au efectuat în sistem dinamic prin determinarea consumului de hidrogen dintr-un amestec de 10% H_2 în Ar cu ajutorul unei celule de conductibilitate termică descrisă anterior [9].

Măsurătorile TPD s-au efectuat în aceeași instalație, prin înregistrarea creșterii presiunii parțiale de hidrogen din gazul purtător (argon). Debitul de gaz a fost de 6 cm^3/ s iar programul de temperatură liniar în domeniul 20-500°C cu o viteză de creștere a temperaturii de 10° / min. S-au utilizat 0,11 g de catalizator într-un reactor metalic plasat în cuptorul care asigură atât stabilitatea termică cât și programul liniar de temperatură pe domeniul arătat.

Probele de catalizator au fost tratate în curent de argon la 500°C timp de 4 h. După răcirea în argon până la temperatura camerei, s-a făcut comutarea pe amestec de 10% H_2 în Ar. După stabilizarea semnalului s-a trecut la creșterea liniară a temperaturii până la 500°C, cu înregistrarea concomitentă a consumului de hidrogen din gazul purtător. S-a realizat în acest fel curba TPR I. Proba a fost menținută la 500°C până când se revine la linia de bază. După aceasta se face răcirea în argon până la temperatura camerei. După comutarea pe amestec de gaz și stabilizarea semanlului se aplică din nou programul de temepratură și se trasează curba TPR II. Urmează răcirea probei în amestec de gaz pentru saturarea cu hidrogen. Apoi se face comutarea pe argon, se stabilizează semnalul și se trasează curba TPD prin încălzirea liniară a probei în domeniul de temperatură 20-500°C cu înregistrarea concomitentă a creșterii presiunii de hidrogen din gazul purtător în urma desorbției de pe suprafața catalizatorului.

Măsurătorile de activitate catalitică s-au efectuat pe o instalație de laborator cu reactor în flux, evaporator în curent de aer pentru benzen, sistem de reglare a amestecului benzen-aer, programator și instrument de control al temperaturilor, cuplată cu un cromatograf tip Hewlet Packard model 5840A.

Analiza amestecului și a produșilor de reacție s-a efectuat pe coloane cu umplutură de chemosorb 102 și porapak Q.

Rezultate și discuții

Prima serie de măsurători TPR a fost executată pe suporții utilizați la prepararea catalizatorilor; γ-Al_2O_3 și γAl_2O_3 + SiO_2. Rezultatele sunt prezentate în figura 1.

Din figura 1 se observă că suportul de alumosilice se comportă identic, din punct de vedere al curbelor TPR, cu suportul de alumină. De asemenea, se poate remarca în TPR I existența a două picuri, ambele plasate la temperaturi înalte (peste 350°C). În curbele TPR II, al doilea pic practic dispare.

A doua serie de măsurători a fost efectuată pe complexul calcinat (amestec de oxizi), nedepus pe suport. Rezultatele sunt prezentate în figura 2.

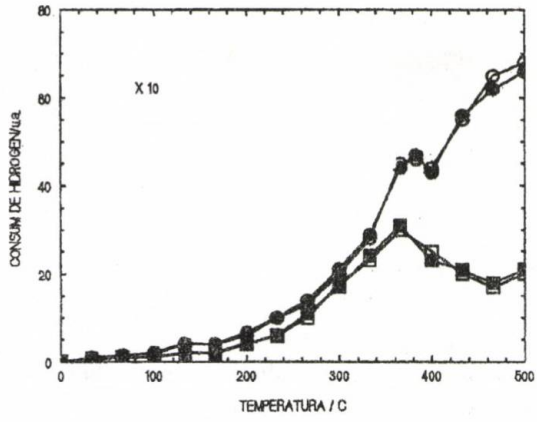


Fig. 1. Curbele TPR I și TPR II pentru alumină (o, □) și aluminosilice (●, ■)

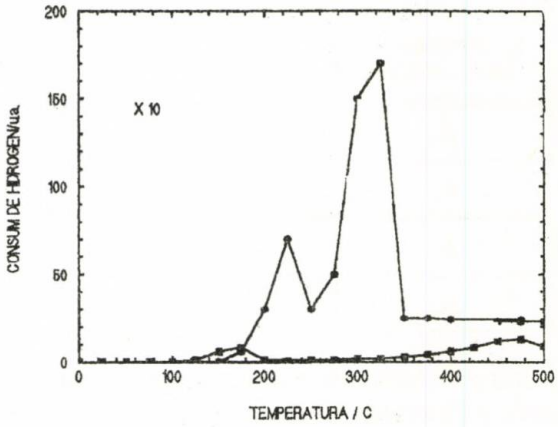


Fig. 2. TPR I și TPR II pentru proba oxidică de Cu-Cr nesuportat

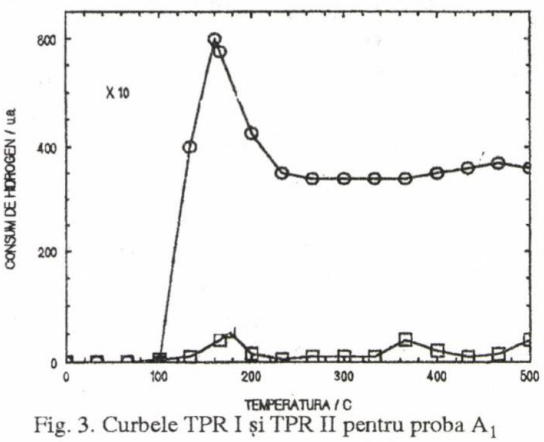


Fig. 3. Curbele TPR I și TPR II pentru proba A_1

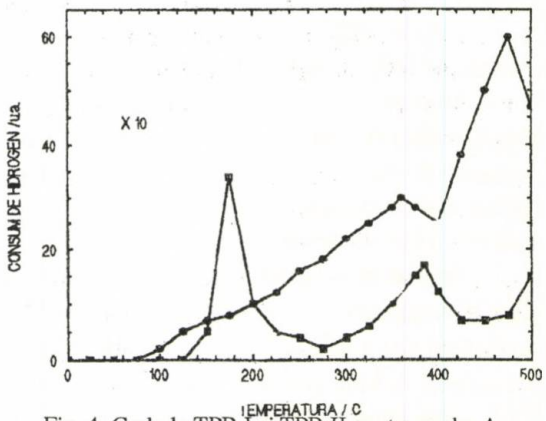


Fig. 4. Curbele TPR I și TPR II pentru proba A_2

Din figura 2 se poate observa:

- consumul de hidrogen din TPR I este de 25 de ori mai mare decât cel înregistrat pentru TPR II;
- atât TPR I cât și TPR II prezintă două picuri; unul la temperaturi coborâte plasat la 230°C pentru TPR I respectiv 180°C pentru TPR II, precum și câte un pic la temperaturi ridicate plasate la 310 și respectiv 475°C.

În funcție de modul de preparare al catalizatorilor și de natura suportului, s-au obținut rezultate diferite pentru curbele TPR I și TPR II. Astfel, depunerea complexului pe cei doi suporți a condus la obținerea rezultatelor reprezentate în figurile 3 și 4.

Din analizarea figurilor 3 și 4 se observă:

- pentru proba A_1 se realizează cel mai mare consum de hidrogen la temperaturi coborâte;
- proba A_2 prezintă picul de temperaturi coborâte numai în curba TPR II.

Pentru probele preparate prin formarea complexului direct pe suport, rezultatele sunt reprezentate în figurile 5 pe suport de alumină (A_3) și 6 pe suport de alumosilice (A_4).

După cum se observă din figura 5, proba A_3 prezintă un pic semnificativ numai la temperaturi coborâte atât pentru TPR I cât și pentru TPR II. Ușoara creștere a consumului de hidrogen peste 300°C poate fi atribuită adsorbției acestuia pe suport.

Din figura 6 se poate observa că și pentru probele A_4 ca și în cazul probelor A_2, curbele TPR I nu prezintă picul de temperaturi coborâte, care însă apare distinct în curbele TPR II.

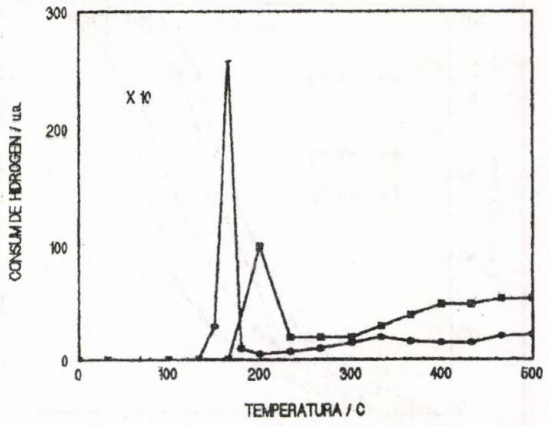


Fig. 5. Curbele TPR I și TPR II pentru proba A_3

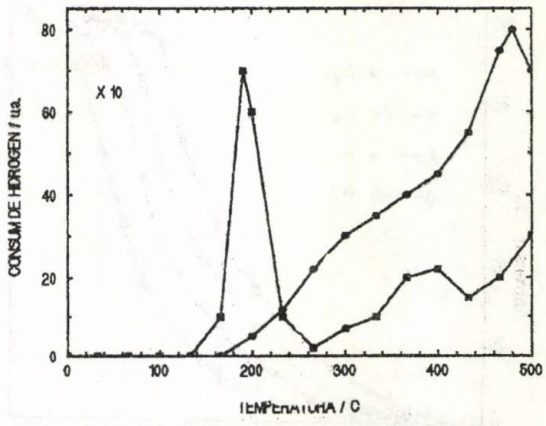


Fig. 6. Curbele TPR I și TPR II pentru proba A_4

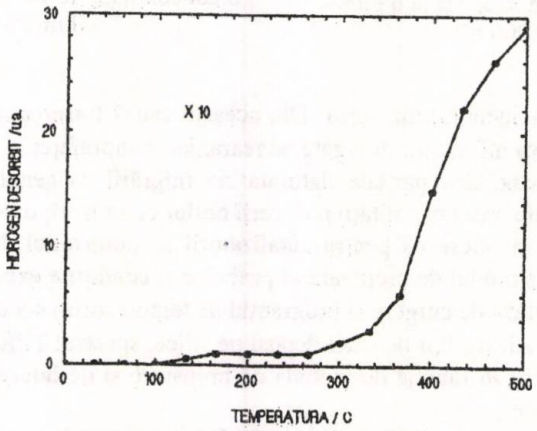


Fig. 7. Curba TPD pentru proba A_1

Metoda TDP aplicată probelor studiate a condus la obținerea curbei reprezentate în figura 7.

Pentru toate probele studiate, curbele TPD au aspectul din figura 7, cu o creștere continuă a presiunii de hidrogen din gazul purtător începând cu 300°C.

În figurile 8 și 9 sunt prezentate variațiile conversiei benzenului în funcție de temperatură la oxidarea totală a benzenului pe cele 4 probe de catalizator depuse pe suport (A_1, A_2, A_3, A_4), pentru o concentrație de 5% benzen în aer la o viteză volumară de 4000 h^{-1} și respectiv pentru o concentrație de 1% benzen în aer la o viteză volumară de 10000 h^{-1}.

TPR ca metodă aplicată studiului catalizatorilor solizi, s-a dovedit a fi foarte sensibilă la modul de preparare, pretratare al suprafeței catalizatorilor precum și a condițiilor experimentale (programul de temperatură, viteza de curgere a gazului etc.). Mai mult, profilele curbelor TPR ale catalizatorilor bimetalici, nu constituie o simplă suprapunere a curbelor de reducere obținute pentru probele monometalice [11].

În determinările TPR, consumul, respectiv emisia de hidrogen pot fi atribuite următoarelor procese care pot să se producă treptat, la diferite intervale de timp, sau concomitent:

- reducerea speciilor oxidice până la forma metalică, sau modificarea valenței cationilor multivalenți din diferitele combinații oxidice;
- adsorbția hidrogenului pe speciile metalice formate sau unde este cazul pe noile combinații oxidice sau aliaje formate;
- migrația hidrogenului adsorbit pe suport;
- desorbția hidrogenului chemosorbit sau a celui migrat.

Aceste procese pot conduce la obținerea unor profile TPR diferite, în diferite etape de formare a suprafeței. În plus, procesul de reducere se poate desfășura în timp îndelungat, iar uneori forma metalică nu se poate obține la temperaturile la care se lucrează (limitată de procesul de sinterizare) sau datorită

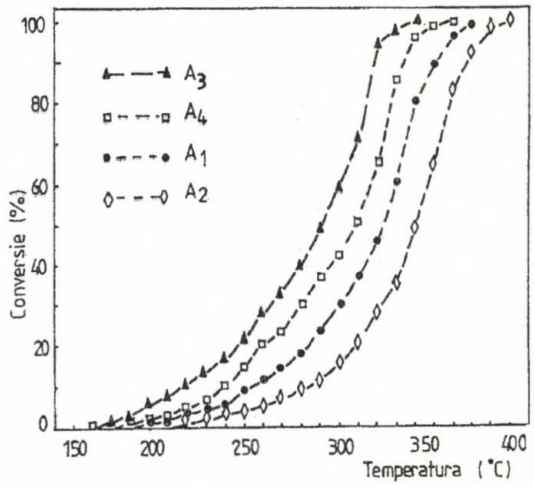


Fig.8. Variația conversiei benzenului cu temperatura la o concentrație de 5% benzen în aer și la o viteză volumară de 4000 h^{-1}

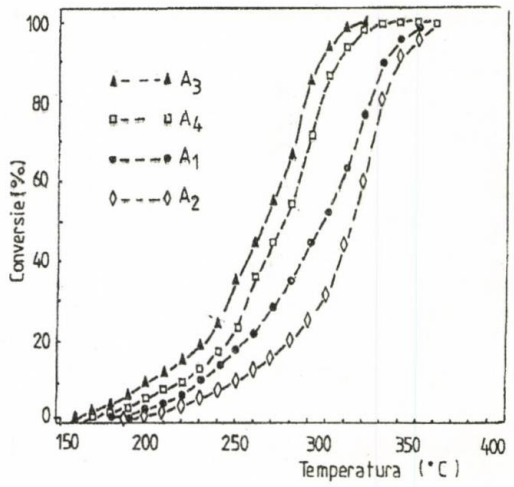


Fig. 9. Variația conversiei benzenului cu temperatura la o concentrație de 1% benzen în aer și la o viteză volumară de 10000 h^{-1}

reoxidării prin participarea oxigenului din rețea. Din această cauză trasarea mai multor curbe TPR este strict necesară pentru obținerea informațiilor legate de rearanjarea suprafeței în urma unei prime reduceri a formelor ușor reductibile, reoxidării parțiale datorată fie migrării oxigenului din suport, modificării valenței metalelor multivalente, sau posibilității reducerii noilor combinații oxidice formate pe suprafață.

Din datele de literatură reiese că pentru catalizatorii monometalici de oxid de cupru depus pe alumină [12, 13] în funcție de modul de preparare al probelor și condițiile experimentale (concentrația de hidrogen în gazul purtător, viteza de curgere și programul de temperatură) s-a obținut un singur pic, plasat între 280-367°C. În cazul catalizatorilor de CuO depuși pe silice, spectrul TPR poate prezenta fie 3 picuri [14] fie un pic și un umăr [15] în funcție de metoda de preparare și de interacția mai puternică sau mai slabă dintre ionul Cu^{2+} și silice.

Picurile sunt plasate între 300 și 800°C fiind atribuite transformărilor:

$$Cu^{2+} \longrightarrow Cu^{1+} \longrightarrow Cu$$

În ceea ceea ce privește cromul depus pe alumină sau silice [16] curbele TPR pot prezenta două sau mai multe picuri, toate plasate la temperaturi mai mari de 360°C.

În privința probelor preparate de autori, analiza prin difracție de raze X, a condus la identificarea următoarelor faze: CuO majoritar, $CuCr_2O_4$ și $Cu_2Cr_2O_4$.

Curbele TPR obținute pentru suporți (fig. 1) arată un consum mic de hidrogen numai la temperaturi ridicate, atribuit adsorbției pe alumină, datorită faptului că proba de alumosilice are curbele TPR cu același aspect.

La probele oxidice nesuportate (fig. 2) picul de temperatură coborâtă poate fi atribuit reducerii CuO existent pe suprafață, iar picul de temperatură înaltă (foarte mare la TPR I), modificării formelor oxidice și anume transformării $CuCr_2O_4$ în $Cu_2Cr_2O_4$. TPR II arată că proba nu este complet redusă, ea s-a rearanjat, consumul de hidrogen realizându-se tot în două etape. Consumul de hidrogen la temperaturi joase poate fi atribuit fie adsorbției acestuia pe Cu format după prima reducere, fie reducerii ultimelor forme de CuO de pe suprafață (fenomenul are loc la temperaturi mai coborâte decât în TPR I).

În ceea ce privește probele de catalizator suportate pe alumină (A_1 și A_2) acestea prezintă un pic semnificativ numai la temperaturi coborâte, ce poate fi atribuit reducerii CuO.

Probele A_2 și A_4 au un comportament neobișnuit prin faptul că picul corespunzător temperaturilor coborâte apare numai după o reducere prealabilă.

Acest fapt dovedește odată în plus că suprafața suferă rearanjări, putând suferi schimbări calitative și cantitative în timp.

Prin curba TPD, s-au putut înregistra numai formele de H_2 care se desorb la temperaturi ridicate,

deci forme puternic legate. Formele slab legate de suprafață pot fi antrenate de gazul purtător și se pot desorbi la temperatura camerei.

Din punct de vedere al activității catalitice se poate vedea că:

- probele de catalizator depuse pe γ-Al_2O_3 sunt mai active în procesul de oxidare totală a benzenului decât cele depuse pe alumosilice, dar acestea din urmă prezintă avantajul de a avea o rezistență mecanică net superioară;

- probele preparate prin a doua metodă (A_3 și A_4), sunt mai active decât cele preparate prin primul procedeu (A_1 și A_2) fapt ce concordă și cu suprafețele specifice determinate pentru probele respective;

- activitatea catalitică este destul de ridicată având în vedere concentrațiile mari de benzen în aer utilizate în experimente.

Concluzii

- Determinările efectuate au pus în evidență o reproductibilitate bună a rezultatelor pentru tipul de catalizator studiat

- Lipsa picurilor de adsorbție a hidrogenului la temperaturi înalte pentru probele de catalizator suportat care se pun în evidență la probele nesuportate, este o dovadă a stabilizării fazelor oxidice de Cu și Cr pe suport.

- Deoarece s-a atribuit consumul de hidrogen la temperaturi înalte trecerii $CuCr_2O_4$ în $Cu_2Cr_2O_4$, care este inactiv în procesele de oxidare , lipsa picurilor TPR corespunzătoare acestui consum concordă cu activitatea destul de ridicată a acestui tip de catalizator oxidic în procesul de oxidare totală a benzenului.

Bibilografie

1. SHELEF, M., OTTO, K. și GANDHI, H., H. Catal., **12**, 1968, p. 361
2. YAO, YU. și KUMMER, Y.T., J. Catal. , **46**, 1977, p. 388
3. SEVERINO, F., BRITO, J., CARIAS, O. și LAINE, J., J. Catal., **102**, 1986, p. 172
4. SEVERNO, F. și LAINE, J., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Der., **22**, 1983, p. 3
5. WEI CHEN, H. și LIN, J.H., J. Phys. Chem., **96**, 1992, p. 10353
6. ISMAGILOV, Z.R., ARENDARSKII, D.A. și BOLDYRERA, N.N., Kinetics and Catalysis, **30**, 1989, p. 806
7. CORREA, BUENO, J.M., GAZZANO, M., COELHO, M.G. și VACCARI, A., Applied Catalysis, **103**, 1993, p. 69
8. TONNER, S.P., WAINWRIGHT, M.S., TRIMM, D.L. și CANT, N.N., Applied Catalysis, **11**, 1984, p. 93
9. TEODORESCU, M., GEORGESCU, V., SITARU, I., VASS, M. și SEGAL, E., Thermodinamica Acta, în curs de tipărire
10. HURST, N.W., GENTRY, S.J., JONES, A. și MC. NICOL, D., Catal. Rev. Sci. Eng., 24, 1982, p. 233
11. HUANG, Y.J., XUE, J. și SCHWARTZ, J.A., J. Catal., **111**, 1988, p. 59
12. GENTRY, S.J., HURST, N.W. și JONES, A., J. Chem. Soc. Faraday, **77**, 1981, p. 603
13. ROBERTSON, S.D., MC. NICOL, B.D., DE BASS, J.H., KLOET, S.C. și JENKINS, J.W., J. Catal., **37**, 1975, p. 424
14. SHIMOKANABE, M. și KOBAYESKI, H., Bull. Chem. Soc. Japan, **56**, 1983, p. 1337
15. DELK, F.S. și VAVERE, A., J. Catal., 85, 1984, p. 380
16. PARLITZ, B., HANKE, W., FRIKE, R., RICHTER, M., ROAST, W. și OHLMANN, G., J. Catal., **94**, 1985, p. 24

Intrat în redacție: 20. XII. 1995

ALEXANDRU SZÉP
MARIA IVANICIUC
IOAN BALASANIAN
CORINA STROIE

Valorificarea catalizatorului uzat de la sinteza amoniacului

C.Z.: 545-4

The spent catalyst from the ammonia synthesis was chemically and technologically characterized and the kinetics of its decomposition with sulphuric acid was experimentally studies, at laboratory scale. The results got showed that the acid temperature and concentration have a favourable influence upon the solid solubilization rate.

The graphical processing of the data showed that the process takes place in the transformation range (Ea = 45...67,4 kJ/mol) the kinetic order depending on the sulphuric acid excess only, as per the relation $n = e^{0.03\,E+0.5056}$

Masa de contact folosită la sinteza amoniacului, obținută prin reducerea controlată cu hidrogen a magnetitei sintetice, ce conține alături de Fe_3O_4 diferiți oxizi metalici ca: K_2O, Na_2O, MgO, CaO, SiO_2, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2 și V_2O_5, are drept component principal fierul metalic [1]. Catalizatorul redus, cu 79,72.....82% Fe, 1,1....1,68% Fe_2O_3, 14,3.....14,7% FeO, 1,5.....2,5% Al_2O_3, 0,08.....0,2% CaO, 0,3.....0,7% SiO_2, 0,2% MgO și 0,1.....0,5% K_2O suferă, de-a lungul utilizării, o serie de transformări fizice și chimice ce provoacă diminuarea activității lui [2-5]. Catalizatorul dezactivat, nefiind eficient economic este eliminat din reactor, după o prealabilă oxidare, care previne autoaprinderea. Oxidarea acestuia continuă și pe haldă, astfel că după câteva zile se obține catalizatorul uzat pe bază de fier.

Conținutul ridicat de fier, cât și unele consecințe ecologice, impun găsirea unor metode de prelucrare eficientă a acestui deșeu. Dintre domeniile posibile de prelucrare se menționează:

- fabricarea catalizatorilor pe bază de fier [6, 7];
- fabricarea pigmenților pe bază de fier [8];
- fabricarea sărurilor fierului (II) și /sau (III) [9];
- fabricarea fontei sau a oțelului.

Modificarea compoziției chimice a catalizatorului prin interacțiunea sa cu componenții gazului de sinteză și ai atmosferei, făcând prea costisitoare aplicarea unor tehnologii de recirculare, iar obținerea fontei sau a oțelului fiind considerată ca metodă mult inferioară valorii intrinseci a deșeului, opțiunile fiind orientate către domeniul sărurilor feroase și ferice. În acest cadru, s-a propus studiul experimental, la scară de laborator, al procesului de obținere a calaicanului (sulfatului de fier (II) hexahidratat tehnic) prin descompunerea reactivă, cu soluții de acid sulfuric de diferite concentrații, a catalizatorului uzat [10].

În lucrare sunt prezentate rezultatele experimentale referitoare la caracterizarea și la influența factorilor cinetici asupra vitezei procesului de descompunere reactivă a catalizatorului uzat.

Caracterizarea catalizatorului uzat

Catalizatorul uzat, preluat de pe halda S.C. SOFERT S.A. Bacău, se prezintă ca un ansamblu de particule, de culoare maro spre negru, de dimensiuni diferite, cu tendință apreciabilă de prăfuire. Analiza ansamblului a arătat că acesta are densitatea în vrac de circa 2500 kg/m^3, unghiul de taluz natural de 55,7°

Prof. dr. ing. ALEXANDRU SZÉP, ing. MARIA IVANICIUC, prof. dr. ing. IOAN BALASANIAN, și ing. CORINA STROIE, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, Facultatea de Chimie Industrială

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE A CATALIZATORULUI UZAT

Proba	FeO %	Fe_2O_3 %	$Fe_2O_{3T}1$ %	Al_2O_3 %	CaO %	Ins %	U %	$Fe_2O_{3T}2$ %
1	88,71	11,63	110,6	4,94	4,22	0,075	0,30	110,2
2	88,72	10,76	110,8	5,43	4,36	0,054	0,23	109,2

1 - calculat din Fe^{2+}; 2 - calculat din Fe^{3+}

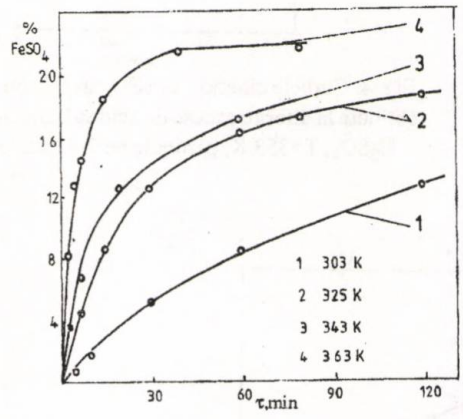


Fig. 1. Curbele cinetice % $FeSO_4$ în funcție de timp, obținute la diferite temperaturi, în condițiile: %H_2SO_4=20,2, excesul de acid 34% și particule cu dimensiuni cuprinse între 5 și 6,3 mm

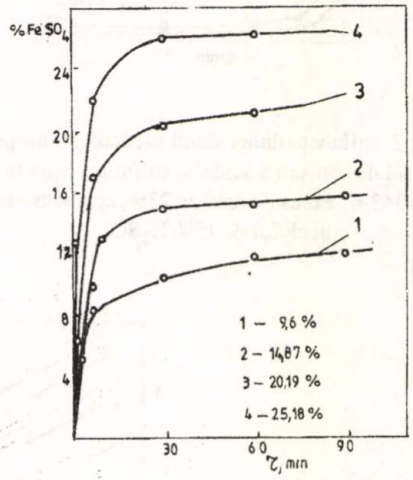


Fig. 2. Curbele cinetice % $FeSO_4$ în funcție de timp, obținute la diferite concentrații, T=353K, exces 34%, particule cu dimensiuni de 2-4 mm

și conține 34,6% particule cu dimensiuni de peste 6,3 mm, 48,2% cu dimensiuni între 5 și 6,3 mm, 15% cu dimensiuni între 4 și 5 mm și 2,6% cu dimensiuni sub 4 mm.

Deșeul fiind rezultat, în principal, în urma unor procese chimice de oxidare, nu poate avea o compoziție mult diferită de cea a catalizatorului neactivat. Ca urmare, pentru caracterizarea chimică s-au folosit metodele clasice de analiză a rocilor [11] și a produselor de calitate tehnică [12]. Catalizatorul uzat, măcinat la dimensiuni sub 0,056 mm, s-a descompus reactiv cu acid clorhidric. Soluția, ca de altfel și solidul rezultat la separare, s-a supus analizei chimice, determinând conținutul de ioni de fier, de aluminiu, calciu, magneziu respectiv insolubilele în acid clorhidric.

Rezultatele obținute, prezentate în tabelul 1, evidențiază faptul că deșeul conține preponderent fier sub cele trei forme posibile: Fe^{2+}, Fe^{3+} și Fe metalic.

Exprimând compoziția în % de componenți reali, rezultă că masa de contact conține pe lângă impuritățile solubile și insolubile, menționate în tabel și 30...33,2% Fe, 46,03...50,13% FeO, 10,7...11,63% Fe_2O_3. Prezența simultană a fierului metalic și a oxizilor fierului, porozitatea remanentă ridicată, ca și defectele de rețea încă existente, fac ca acest ansamblu să fie suficient de reactiv și, ca urmare, propice unei prelucrări chimice.

Influența factorilor cinetici asupra vitezei procesului de descompunere

Partea experimentală

În scopul determinării influenței factorilor cinetici asupra vitezei procesului de descompunere reactivă a catalizatorului uzat s-a folosit o instalație standard, compusă din reactor de sticlă cu manta de încălzire, prevăzut cu agitator mecanic, cu turație variabilă în trei trepte. Regimul termic s-a realizat cu ajutorul unui termostat clasic U15. În experiențele efectuate la temperaturi constante (303, 325, 343 și 363 K) și la diferite valori ale excesului de acid sulfuric (12, 23, 34 și 43%), s-au folosit soluții de acid sulfuric

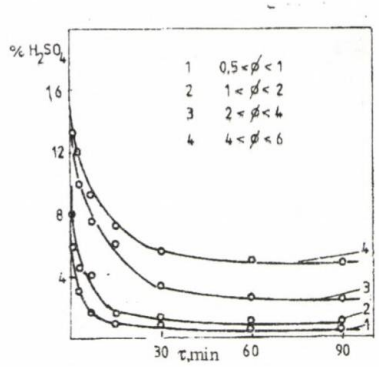


Fig. 3. Influența dimensiunii particulelor asupra vitezei de consum a acidului sulfuric, obținute la T=343 K, exces de acid de 23%, concentrația acidului de 15% H_2SO_4

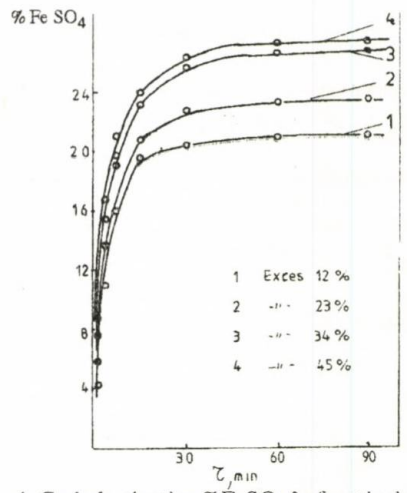


Fig. 4. Curbele cinetice %$FeSO_4$ în funcție de timp obținute la diferite excese de acid sulfuric de 20,19% H_2SO_4, T=353 K, particule de 2-4 mm diametru

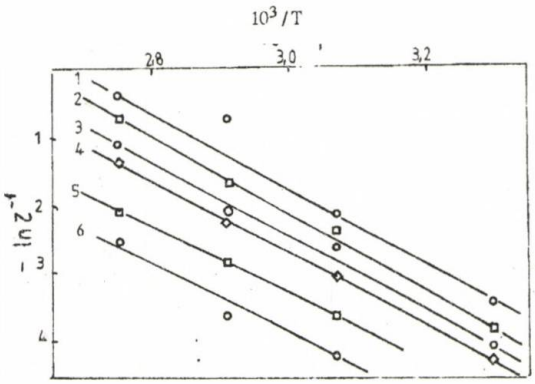


Fig. 5. Dependențele Arrhenius la diferite grade de dizolvare a catalizatorului uzat, obținute la 353 K, cu acid de 20,19% H_2SO_4 în exces de 41% și particule de 4-6,3 mm diametru 1-20%; 2-30%; 3-40%; 4-50%; 5-60%; 6-70%

(9,6; 14,87; 20,19 și 25,18% H_2SO_4) și catalizator uzat, atât neclasat, cât și măcinat și clasat pe fracții granulometrice (0,5<dp<1, 1<dp<2, 2<dp<4 și 4<dp<6). Probele prelevate, la timp prestabilit, s-au supus filtrării, iar din soluția limpede s-a determinat conținutul de Fe^{2+}, Fe^{3+} și H_2SO_4. Datele experimentale directe, prelucrate sub forma curbelor cinetice % $FeSO_4$(%H_2SO_4) în funcție de timp (τ), sunt prezentate spre exemplificare în figurile 1-4.

Influența temperaturii

După cum se observă din dependențele prezentate în figura 1, temperatura are o influență semnificativă și favorabilă asupra vitezei procesului. Dependențele Arrhenius trasate pe baza prelucrării datelor primare, prezentate în figura 5, evidențiază că, în tot intervalul de temperatură, procesul real se desfășoară pe baza unui singur mecanism. Energia aparentă de activare, calculată din panta dreptelor, având valori de 45-67,7 kJ/mol, indică faptul că procesul real este determinat de un proces de transformare.

Influența concentrației inițiale a soluției

Rezultatele experimentale prezentate sub forma curbei cinetice din figura 2 și a dependențelor timp în funcție de % H_2SO_4, din figura 6 , indică o influență semnificativă și favorabilă a conținutului de acid sulfuric asupra valorii concentrației ionului Fe(II). Diminuarea timpului necesar atingerii concentrațiilor ridicate ale ionului Fe(II) este cu atât mai mare, cu cât soluția inițială de acid sulfuric este mai concentrată.

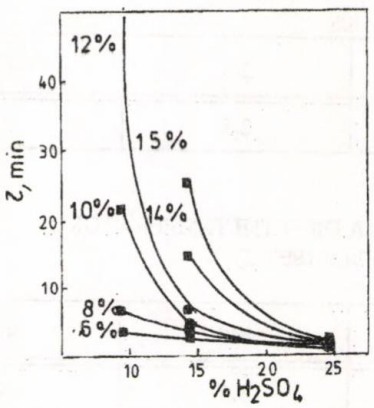


Fig. 6. Influența concentrației inițiale a soluțiilor de acid sulfuric asupra duratei de obținere a soluțiilor de diferite concentrații în $FeSO_4$

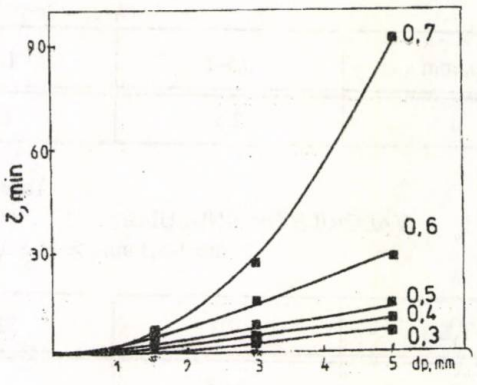


Fig. 7. Dependențele τ în funcție de dp la diferite grade de descompunere a catalizatorului uzat, obținute la 343 K cu acid de 14,47% H_2SO_4 luat în exces de 38%

Influența granulației catalizatorului uzat

Dependențele prezentate în figura 3 și figura 7 indică o influență semnificativă și defavorabilă, mai ales la grade de transformare ridicate, ale solidului, a creșterii dimensiunii solidului asupra vitezei comune a reactantului din soluție.

Influenta excesului de acid sulfuric

Excesul de acid sulfuric, exprimat prin relația (1), are o influență favorabilă, dar mult mai puțin pregnantă decât de exemplu, temperatura asupra vitezei procesului. După cum indică dependențele din figura 4 această influență favorabilă se manifestă mai ales la valori de 30 până la 35%, după care mărirea excesului nu se justifică cinetic.

$$\varepsilon = \left(\frac{\dfrac{m^o_{[\ ]1} X^o}{M_{H_2SO_4}}}{m^o_{[\ ]_s}\left(\dfrac{X^o_{Fe}}{M_{Fe}} + \dfrac{X^o_{FeO}}{M_{FeO}} + 2\dfrac{X^o_{Fe_2O_3}}{M_{Fe_2O_3}}\right)} - 1 \right) * 100 \qquad (1)$$

Influența regimului hidrodinamic

Experiențele efectuate la trei turații diferite evidențiază influența semnificativă, favorabilă a acestui parametru asupra vitezei procesului global. Rezultatele, prezentate în tabelul 2, arată că influența turației agitatorului este mai semnificativă la trecerea de la 620 rot/min la 960 rot/min.

Tabelul 2

EVOLUȚIA ÎN TIMP A FRACȚIEI MASICE DE SULFAT DE FIER (II) LA DIFERITE TURAȚII, T=343K, ε=15%, dp=1...2mm și $\%H_2SO_4$=14,85

Durata, min	3	6	15	30	60
960 rot/min	0,1627	0,1979	0,21979	0,2269	0,228
620 rot/min	0,1357	0,1471	0,1639	0,1725	0,1727
280 rot/min	0,0931	0,1230	0,1605	0,1668	0,179

Tabelul 3

VALORILE ORDINULUI CINETIC OBȚINUTE LA DIFERITE DIAMETRE ALE PARTICULELOR, T=343K, % H_2SO_4= 15 și ε=20 % (SET 1)

dp, mm	0,5-1	1-2	2-4	4-6,3
n	2,5	2,5	2,5	3

Tabelul 4

VALORILE ORDINULUI CINETIC OBȚINUTE LA DIFERITE TEMPERATURI, dp=4-6,3 mm, % H_2SO_4-25 și ε=20 % (SET 2)

T,K	303	325	342	363
n	3,63	3,3	3,6	2,45

Tabelul 5

VALORILE ORDINULUI CINETIC OBȚINUTE LA DIFERITE CONCENTRAȚII INIȚIALE DE ACID, T=353K, dp=2-4 mm și ε=25 % (SET 3)

% H_2SO_4	9,6	14,87	20,19
n	3,8	3,8	3,8

Tabelul 6

VALORILE ORDINULUI CINETIC OBȚINUTE LA DIFERITE EXCESE DE ACID SULFURIC, T=353K,dp=2-4 mm și % H_2SO_4=20,8 (SET 4)

ε, %	0,86	19,5	30,3	41,3
n	1,89	2,36	4	6

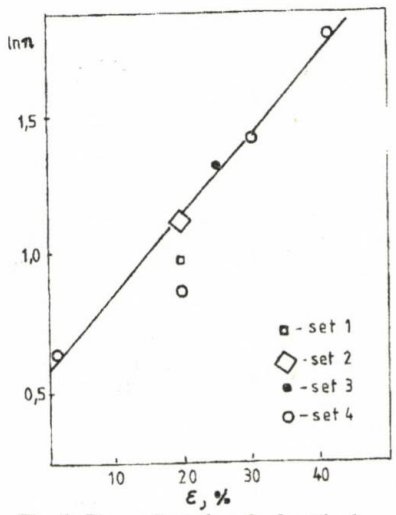


Fig. 8. Dependența ln n în funcție de excesul de acid sulfuric, ε

Stabilirea ordinului cinetic al ecuației

În scopul stabilirii ordinului cinetic s-a considerat că procesul real, desfășurat după cum s-a menționat anterior, în domeniul cinetic, este descris de ecuația (2).

Folosind metoda grafică datele experimentale s-au prelucrat în coordonate ln(dX/dτ) în funcție de lnX.

Pe baza acestor dependențe s-a calculat ordinul cinetic "n" obținând valorile prezentate în tabelele 3-6.

Analizând aceste date se constată că ordinul cinetic nu depinde de temperatură, concentrație și diametrul particulelor, însă prezintă o dependență semnificativă în funcție de excesul de acid. Acest fapt este evidențiat și în figura 8, unde ordinele cinetice obținute în cele patru seturi de experiențe se situează în jurul unei drepte, a carei ecuație este descrisă de relația (3).

$$\ln n = 3 * 10^{-2} \epsilon + 0{,}5056 \qquad (3)$$

Folosind tăietura dreptelor ln (dX / dτ) în funcție de ln X, trasate la diferite temperaturi, s-a determinat grafic energia de activare, obținând valoarea de 67,4 kJ/mol, ceea ce subliniază că procesul se desfășoară în domeniul cinetic, descrierea lui putându-se realiza pe baza unor modele de transformare.

Concluzii

Catalizatorul uzat de la sinteza amoniacului s-a caracterizat chimic și tehnologic constatându-se un conținut mare de fier, o reactivitate chimică ridicată, fapt ce oferă acestui deșeu o apreciabilă valoare de utilizare;

- Cercetările cinetice efectuate cu ajutorul catalizatorului uzat, nemăcinat sau fracționat, în diferite condiții de temperatură, concentrație inițială, turație și exces de acid sulfuric evidențiază că procesul se desfășoară în domeniul cinetic, descrierea lui fiind posibilă pe baza ecuației cinetice (2) în care $n = e^{0{,}5056 + 0{,}03\epsilon}$.

Notații

dp - diametrul particulelor, mm;
x - concentrația acidului sulfuric, în fracții masice;
x^o - concentrația inițială a acidului sulfuric, a fierului, a oxizilor fierului în fracții masice;
τ - durata procesului, min;
n_{H2SO4} - numărul de moli de acid sulfuric, moli;
V - volumul fazei lichide, L;
C_{H2SO4} - concentrația molară a acidului sulfuric, mol/L;
ϵ - exces de acid sulfuric, %;
n - ordinul cinetic;
T - temperatura medie a masei de reacție, K;
$m^o_{[]l}$, $m^o_{[]s}$ - masa inițială a soluției de acid sulfuric, respectiv a catalizatorului uzat, g.

Bibliografie

1. CALISTRU, C., LEONTE, C., SIMINICEANU, I., HAGIU, C. și POPA, O., Tehnologia îngrășămintelor minerale, I, Ed. Tehnică, București, 1984
2. *** Catalyst Handbook, Woolfe Publishing Book, Co., Londra, 1970
3. ANDERSON, R.J. și BONDARD, M., Catalysis, Science and Technology, Springer Verlag, Berlin, 1981
4. TWIGG, V.H., Catalyst Handbook, second edition, Wolfe Publishing Book Co., Londra, 1989
5. RIPAN, R., Chimia metalelor, II, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
6. SARCHISEAN, A.A., KUZNETSOV, L.D., RALINA, P.D. și VANILOV, N.S., Him. prom., nr. 2, 1980, p. 28
7. MENSKOV, V.N., ANOKHIN, V.P., LY HEIN, V.P., SOBOLEVSKY, V.S. și ZUEV, A.A., Him. prom., nr. 1, 1980, p. 32
8. ORBAN, N., Pigmenți anorganici, Ed. Tehnică, București, 1974
9. POZIN, M.E., Tehnologhia mineralnâh solei, Goshimizdat, Leningrad, 1961
10. SZÉP, AL., SMOCOT, R., BALASANIAN, I. și IVANICIUC, M., Analele Universității din Craiova, (seria chimie), nr. special, p. 345
11. JEFFERY, P.G., Metode chimice de analiză a rocilor, Ed. Tehnică, București, 1983
12. *** Colecția de STAS, II, Ed. Tehnică, 1975

Intrat în redacție: 16 X 1996

MARIA NICOLA
MIA ZAHIU

Depoluarea electrochimică a apelor reziduale cu încărcătură de ioni Cr(VI)

C.Z.: 628.54

The paper presents quantitative and qualitative studies on the treatment of the waters containing 0.1 g/L Cr(VI), using two electrochemical methods: electrolysis and corrosion piles formation. The influence of the metal nature (i.e. steel, aluminium), of the pH, temperature and operating time were studied. The optimum results (i.e. maximum efficiency, low energy specific consumption) are different for the two metals. A theoretical interpretation of the results is aimed at, based on the kinetic studies achieved by figuring the polarization curves in potentiostatic regime.

Rezolvarea problemelor de protecție a mediului înconjurător face necesară elaborarea unor metode eficiente și moderne de prelucrare a apelor reziduale în vederea eliminării și/sau recuperării cât mai avansate a diferiților poluanți. Printre metodele de depoluare folosite (fizice, chimice, electrochimice) cele electrochimice prezintă o serie de avantaje, cum ar fi: arie largă de aplicabilitate, distrugere avansată și controlată a poluanților, recuperarea și/sau regenerarea unor produse valoroase, eficiență ridicată, preț de cost scăzut etc.

Procedeele electrochimice de depoluare a apelor reziduale se bazează, în principal, pe reacțiile electrochimice directe de la electrod și/sau, de asemenea, pe reactivitatea chimică mare a produșilor generați electrochimic [1-6].

Cromul hexavalent, considerat printre poluanții foarte toxici (cancerigeni) ce se găsește, în principal, în apele de spălare provenite de secțiile de galvanizare (cromare) dar și din alte domenii ca: tratamente decorative de colorare, pasivare, asperizare etc., poate fi îndepărtat electrochimic prin reducerea sa la Cr(III), produs netoxic.

Apele reziduale de la tehnologiile amintite conțin cu deosebire compuși ai Cr(VI) sub formă de acid cromic, cromați, acid dicromic, dicromați.

În soluție apoasă există un echilibru între cromați și dicromați care depinde de pH-ul soluției și care este descris de următoarea ecuație:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \underset{H^+}{\overset{OH^-}{\rightleftharpoons}} 2HCrO_4^- \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (1)$$

Starea stabilă a cromului hexavalent este $Cr_2O_7^{2-}$ la $pH \leq 6$ și CrO_4^{2-} la $pH > 6$. Acești oxianioni pot fi reduși la crom trivalent fie în celulele de electroliză cu anozi solubili, fie prin formarea de pile de coroziune, pile rezultate la introducerea unor metale în soluțiile ce conțin ioni Cr(VI).

- În celulele de electroliză cu anozi solubili (cel mai adesea oțel) procesele de electrod conduc la formarea unor precipitate duble de hidroxizi de crom și fier. Reacțiile constau, în principal, în reducerea Cr(VI) de către ionii Fe^{2+} rezultați prin dizolvarea anodică a electrozilor. Aceste reacții sunt diferite, în funcție de *p*H-ul soluției [7].

Prof. dr. ing. . MARIA NICOLA și ing. MIA ZAHIU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială

Astfel:

- în mediu acid:

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7\ H_2O \quad (2)$$

- în mediu neutru sau slab acid:

$$6Fe(OH)_2 + Cr_2O_7^{2-} + 7\ H_2O \longrightarrow 6Fe(OH)_3 + 2Cr(OH)_3 + 2OH^- \quad (3)$$

- în mediu slab alcalin:

$$3Fe(OH)_2 + CrO_4^{2-} + 4\ H_2O \longrightarrow 3Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 2OH^- \quad (4)$$

În timpul electrolizei *p*H-ul soluției crește datorită consumului ionilor H^+ în reacția electrochimică. La valori crescute ale *p*H-ului precipită $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ și $Cr(OH)_3$, precum și hidroxizii altor metale grele, prezente în soluție, hidroxizi ce pot fi eliminați prin filtrare.

- Reducerea cromului hexavalent la crom trivalent se poate realiza și prin formarea unor pile de coroziune rezultate la introducerea în soluție a unor metale, proces foarte eficient având în vedere că nu există (un) curent electric exterior. Procesele, care au loc în pilele de coroziune, sunt: dizolvarea metalului (reacția anodică de coroziune) și reducerea ionilor Cr(VI) la Cr(III) - reacția catodică [8,9]. Dacă metalul introdus în soluția ce conține Cr(VI), sub formă de cromați, este fierul, reacțiile ce au loc sunt următoarele:

- reacția anodică:

$$Fe \longrightarrow Fe^{3+} + 3e \quad (5)$$

- reacția catodică:

$$CrO_4^{2-} + 4\ H_2O + 3e \longrightarrow Cr(OH)_3 + 5\ OH^- \quad (6)$$

- reacția totală:

$$Fe + CrO_4^{2-} + 4\ H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + Cr(OH)_3 + 2\ OH^- \quad (7)$$

Reacția (7) indică de fapt formarea unei faze solide de forma $(Cr_xFe_{1-x})(OH)_3$, fază ce înglobează cromul trivalent (netoxic) și care se poate elimina, din soluție, prin filtrare. Viteza acestei reacții depinde, în special, de *p*H-ul soluției, având în vedere că,cromul trivalent se găsește sub formă de ioni $CrOH^{2+}$ la *p*H între 4-6,5 și sub formă de precipitat, $Cr(OH)_3$ în domeniul de *p*H=6,5-10,5 [10].

Partea experimentală

Studiile experimentale se referă la îndepărtarea cromului hexavalent din apele sintetice cu conținut de 0,1 g/L Cr(VI) prin două metode electrochimice și anume:

- electroliză cu electrozi de oțel, respectiv aluminiu, dispuși alternant;
- formare de pile de coroziune, prin introducerea acelorași metale (oțel, respectiv aluminiu) în apele cu conținut de crom.

Concentrația de crom (0,1 g/L) a fost aleasă în acord cu concentrația din apele de spălare provenite din secțiile de galvanizare.

Analiza conținutului ionilor Cr(VI) s-a realizat prin metoda iodometrică.

- Epurarea electrochimică sub curent exterior s-a realizat într-o celulă de electroliză prevăzută cu opt electrozi (de Fe, respectiv Al) dispuși alternativ la distanță de 1 cm unul față de celălalt. Dimensiunile electrozilor au fost de 50x20x1 mm. Prelucrarea acestora s-a realizat prin lustruire cu hârtie de șmirghel, decapare în HCl 3-5%, timp de 2 min, spălare cu apă distilată.

Parametrii de lucru și domeniile de variație ale acestora au fost:

- densitatea de curent: 0,5-1,4 A/dm^2
- *p*H-ul soluției: 7-12
- timpul de electroliză: 10-30 min.

Temperatura de lucru pentru toate experiențele a fost de 25±1°C.

S-a urmărit influența parametrilor amintiți asupra eficienței epurării, E și a consumului specific de energie, W_s.

Relațiile de calcul folosite au fost următoarele:

$$E = \frac{m_i - m_f}{m_i} \cdot 100 \text{ , \%} \quad \text{și} \quad W_s = \frac{U \cdot I \cdot t}{m} \text{ , } kWh/kg$$

unde:

m_i este cantitatea de ioni Cr(VI) din soluția inițială;

m_f - cantitatea de ioni Cr(VI) din soluția finală;

$\Delta m = m_i - m_f$ - cantitatea de ioni Cr(VI) eliminată;

U - tensiunea la bornele celulei de electroliză, V;

I - intensitatea curentului de electroliză, A;

t - timpul de lucru.

În afara determinărilor cantitative au fost efectuate și studii cinetice de trasare a curbelor de polarizație în regim potențiostatic, folosind un potențiostat tip Radelkis OH-405. S-a utilizat o celulă compartimentată, folosind electrozi cu suprafața de 1 cm^2. Curbele de polarizație au fost trasate prin puncte, utilizând trepte de potențial de 30 mV/min. Potențialele s-au măsurat în raport cu electrodul de calomel saturat (ECS).

- Epurarea prin formare de pile de coroziune s-a realizat pe ape de aceeași concentrație de ioni Cr(VI) și anume 0,1 g/L, și cu aceiași electrozi (oțel, respectiv Al).

S-a utilizat șpan din cele două metale, prelucrat în același mod ca pentru epurarea prin electroliză.

Parametrii de lucru au fost:

- *p*H-ul soluției: 7 - 12;
- temperatura de lucru: 40-80°C;
- timpul de lucru: 1-3 h.

În timpul experiențelor s-a realizat agitarea soluției în vederea asigurării unui contact mai bun între aceasta și șpanul metalic.

Temperatura s-a menținut constantă prin termostatare.

Rezultate și discuții

- Epurarea apelor cu conținut de Cr(VI) prin electroliză are la bază următoarele reacții:
- la catod;
  - reducerea ionilor H^+ și, prin urmare, creșterea *p*H-ului soluției;
  - reducerea ionilor Cr(VI) la Cr(III) care, împreună cu ionii OH^-, formează precipitatul $Cr(OH)_3$;
- la anod:
  - ionizarea metalului (Fe ——> Fe^{2+} + 2e, respectiv, Al ——> Al^{3+} + 3e).

Ionii Fe^{2+} precipită sub formă de $Fe(OH)_2$, instabil care, în prezența oxigenului dizolvat, trece parțial în $Fe(OH)_3$, produs ce înglobează în final ionii impurificatori, sub formă de $Cr(OH)_3$.

În cazul electrozilor de aluminiu, reacțiile rămân în principiu similare, cu precizarea că tendința pronunțată de pasivare anodică a acestuia poate să determine o eficiență mai scăzută a procesului de epurare, fapt constatat, de altfel, experimental.

În figura 1 se prezintă influența densității de curent la diferite valori ale *p*H-ului soluției asupra eficienței epurării, pe cele două metale folosite ca electrozi. Se remarcă o diferență netă între valorile eficienței și anume mult mai scăzută pe aluminiu față de oțel, fapt legat de tendința de pasivare anodică a aluminiului.

În tabelul 1 sunt prezentate datele cumulate privind epurarea prin electroliză pe cele două metale din care se remarcă, pe lângă cele relatate, și o mărire a eficienței cu timpul de electroliză.

Datele prezentate în tabelul 1 relevă următoarele condiții:

- pe electrozi de oțel: 1,5 A/dm^2; 10 min; *p*H=7; E=96,5%; W_s = 2,5 kWh/kg;
- pe electrozi de aluminiu: 1,5 A/dm^2; 30 min; *p*H = 7; E=32,2%; W_s=342,8 kWh/kg.

Valorile foarte mari ale consumurilor energetice pe aluminiu sunt legate, în principal, de pasivarea anodică a acestuia, proces ce conduce la formarea unor straturi oxidice (Al_2O_3) pe suprafața anozilor și, implicit, la creșterea tensiunii la borne. În același timp cantitatea de aluminiu dizolvat scade, ceea ce în

Tabelul 1

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND EPURAREA PRIN ELECTROLIZĂ A UNOR APE CU CONȚINUT DE Cr (VI) (0,1 g/L)

Electrozi	t, min	E, %								
		i = 0,5 A / dm^2			i = 1 A / dm^2			i = 1,5 A / dm^2		
		*p*H								
		7	10	12	7	10	12	7	10	12
Oțel	1o	42,8	34,1	30,3	91,3	63,8	60,1	96,5	84,5	82
	20	78,6	61,2	52,7	99,8	82,2	77,3	-	99,8	92,7
	30	99,6	80,9	69,4	-	93,1	85,5	-	-	98,3
Aluminiu	10	17,7	11,9	8,5	20,3	14,9	11,6	23,5	17,8	15,1
	20	18,4	12,6	9,1	22,6	17,2	13,7	27,8	22,1	19,4
	30	19,2	13,4	9,9	25,7	20,3	16,8	32,2	26,5	23,8
W_s, kWh/kg										
Oțel	10	1,25	5	8,5	1,5	5,3	8,7	2,5	6,1	9,4
	20	1,03	3,8	6,92	1,24	4,05	7,01	1,98	4,71	7,88
	30	0,84	2,45	5,39	0,97	2,71	5,62	1,22	3,1	6,31
Aluminu	10	296,4	224	159,2	333,3	261,1	233	370,1	301,5	259,9
	20	274,5	212,2	158,9	321,5	258,3	212,7	364,2	291,4	230,4
	30	262,2	209,9	157,8	307,3	241,2	189,1	342,8	272,8	197,1

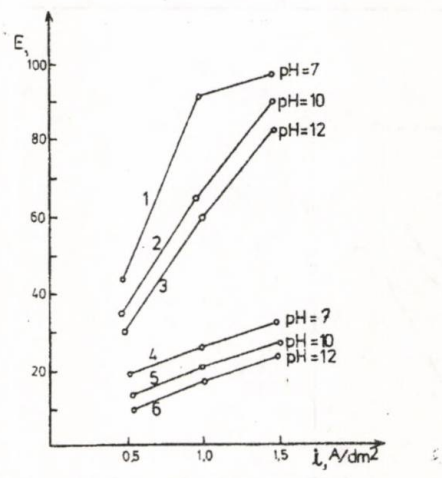


Fig. 1. Influența densității de curent asupra eficienței epurării, la diferite valori ale *p*H-ului pe oțel (curbele 1,2,3) și aluminiu (curbele 4,5,6)

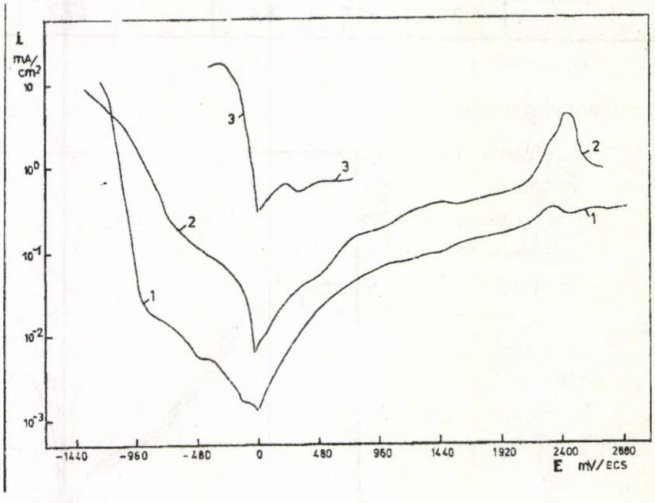


Fig. 2. Curbe de polarizație pe aluminiu, în soluții de *p*H diferit: 1-7; 2-10; 3-12

acord cu mecanismul de epurare prezentat, conduce la diminuarea cantității de produs insolubil de tipul $(Cr_xAl_{1-x})(OH)_3$ în care este înglobat cromul, ce trebuie eliminat. Acest fapt determină o eficiență foarte scăzută a epurării (de regulă sub 32,2%) pe electrozi de aluminiu, comparativ cu valoarea acesteia pe electrozi de oțel (care poate atinge chiar 99,8%).

Tendința de pasivare anodică a aluminiului este relevată și de curbele de polarizație anodică prezentate în figura 2, această tendință nefiind observată pe oțel (fig. 3). Aceleași figuri, relevă existența pe curbele catodice a unor paliere corespunzătoare reducerii ionilor Cr(VI) la Cr(III).

Epurarea apelor cu conținut de Cr(VI) prin formare de pile de coroziune folosind ca electrozi șpan de oțel, respectiv de aluminiu, s-a realizat la temperaturi de peste 40°C, în sistem termostatat și sub agitare, la *p*H = 7-12 și timp de lucru: 1-3 h.

Rezultatele cumulate sunt prezentate în tabelul 2. Se observă, în general, o creștere a eficienței cu timpul, mai pregnantă în general între o oră și 2 h, decât între 2 și 3h.

Valoarea eficienței este de data aceasta mai mare pe aluminiu decât pe oțel. Rezultatele optime se obțin la aceeași valoare a *p*H-ului și timpului de lucru, dar la valori diferite ale temperaturii.

Aceste valori optime sunt:

- pentru oțel: *p*H = 12; 80°C; 3 h; E = 49,7%.
- pentru aluminiu: *p*H = 12, 40°C; 3 h; E = 89,6% ceea ce recomandă aluminiul ca electrod mai eficient.

Tabelul 2

REZULTATELE EXPERIMENTALE PRIVIND EPURAREA APELOR CU UN CONȚINUT DE Cr(VI) PRIN FORMARE DE PILE DE COROZIUNE

Metal t, h	t, h	E, %								
		*p*H = 7			*p*H = 10			pH = 12		
		40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C	40°C	60°C	80°C
Oțel	1	5,2	8,1	11,6	22	29	30,7	26,5	34,1	39,3
	2	10,4	13,3	15,1	25,5	32,4	35,9	32,2	35,9	46,5
	3	11,5	14,7	17,2	27,2	34,1	39,1	33,7	39,3	49,7
Aluminiu	1	15,1	2,9	-	54,8	13,4	-	75,7	20,3	-
	2	21,6	4,7	-	59,9	20,2	-	81,7	26,9	-
	3	32,9	8,4	-	67,7	28,9	-	89,6	41,1	-

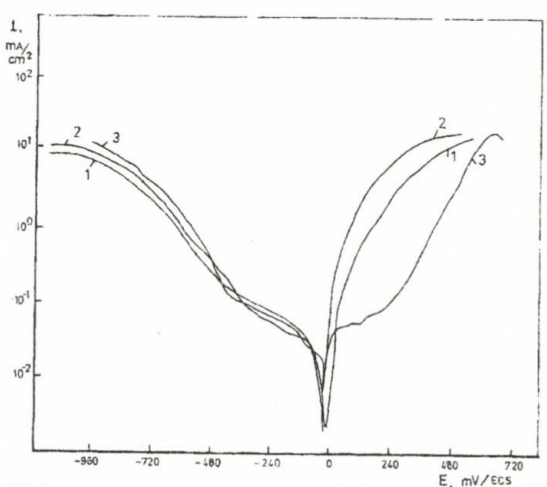


Fig. 3. Curbe de polarizație pe oțel, în soluții de *p*H diferit: 1-7; 2-10; 3-12

Concluzii

Epurarea electrochimică a apelor cu conținut de ioni Cr(VI) - efectuată pentru o concentrație de 0,1 g/L - conduce la rezultate satisfăcătoare atât prin electroliză, cât și prin formare de pile de coroziune.

Prin comparație, cele două metode conduc la rezultate eficiente, în funcție, în special, de materialul electrozilor folosiți (oțel sau aluminiu), dar și de condițiile de lucru. Cele mai bune rezultate au fost următoarele:

- pentru epurarea prin electroliză: electrozi de oțel; densitate de curent: 1,5 A/dm^2; pH = 7; timp de lucru: 10 min; temperatura: 25°C; consum specific de energie: 2,5 kWh/kg; eficiența epurării: E = 96,5%.

- pentru epurarea prin formare de pile de coroziune: șpan de aluminiu; pH = 12; temperatura: 40°C; timp de lucru: 3 h; eficiența epurării: E = 89,6%.

Opțiunea pentru una sau alta dintre metode este legată de disponibilități. Dacă se dispune de o sursă de curent continuu este preferată purificarea prin electroliză deoarece se lucrează la temperatura camerei, timpul de lucru fiind scurt, iar consumul energetic mic. Dacă nu se dispune de instalația necesară, se preferă epurarea prin formare de pile de coroziune, deoarece se pot folosi resturi de metale (șpan). În acest caz însă trebuie să se dispună de baie de încălzire, temperatura optimă de lucru fiind de 40°C.

Bibliografie

1. COMNINELLIS, Ch., Electrochim. Acta, **39**, 1994, p. 1857
2. LACOSTE, G., Rev. Gen. Electr., **3**, 1992, p. 42
3. TOTIR, N.D., Rev. Chim., București, **34**, 1983, p. 153
4. LECLERC, O., Rev. Gen. Electr., **3**, 1992, p. 2
5. ANDRONE, I., ATANASIU, I., CIOFRINGEANU, D. și MUNTEAN, V., Epurarea apelor uzate industriale, Ed. Tehnică, București, 1989
6. NEGULESCU, N., Protecția calității apelor, Ed. Tehnică, București, 1982
7. GERGELY, A., BAY, E. și DUMITRESCU, M., Tratarea apelor reziduale și recuperarea electroliților în galvanotehnică, Ed. Tehnică, București, 1992
8. POWELL, R.M., PULS, R.W., HIGHTOWER, S.K. și SABATINI, D.A., Environ. Sci. Technol., **29**, 1995, p. 1913
9. FENDORF, S.E. și ZASOSKI, R.J., Environ. Sci. Technol., **26**, 1992, p. 79
10. NENIȚESCU, C.D., Chimie generală, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982

Intrat în redacție: 29. 01. 1997

ERNEST GRÜNWALD
CSABA VÁRHELYI
ANA ZIMAN

Zincarea electrolitică a pieselor şi reperelor obţinute din pulberi sinterizate

C.Z.: 669.586

The paper deals with the problems encountered during the process of galvanizing the parts and items made up of sinterized, porous and permeable materials. Since the porous materials, sinterized from metallic powders, are esentially defferent from the compact ones-their corrosion protection has some particularities. We have laboratory-tested 4 types of electrochemical galvanization, the best results being obtained with a weakly acid galvanization electrolyte, having a low metal content and using a pulsatory current; it was followed by a shiny galvanization weakly acid based on chlorides, using high, current densities. A decisive part was played by the galvanization surface preparation, e.g. the hot-and cold-water washings between the chemical and electrochemical steps.

Materialele poroase, pormeabile (MPP) sinterizate sunt materiale cu porozitate ridicată şi foarte ridicată , care prezintă un interes din ce în ce mai mare în tehnica modernă, având o aplicabilitate largă în diferite ramuri industriale ca: filtre, schimbătoare de căldură, plăci poroase cu suprafaţă activă mare, opritoare de flăcări, amortizoare de zgomot, plăci distribuitoare pentru fluide, catalizatori, electrozi etc.

Materialele sinterizate poroase din pulberi metalice se caracterizează printr-o serie de parametri care, împreună, determină structura şi proprietăţile corpurilor poroase. Aceşti parametri care definesc structura unui material poros sunt: porozitatea, distribuţia ei în corpul poros, felul porozităţii (închise, deschise), forma şi coeficientul de sinuozitate a porilor, distribuţia dimensiunii porilor, dimensiunea maximă şi medie a porilor, suprafaţa specifică, raportul dintre dimensiunea punţilor intergranulare şi dimensiunea medie a granulelor pulberii şi dimensiunea medie a porilor [1].

O proprietate chimică importantă a materialelor sinterizate este rezistenţa lor la coroziune şi oxidare.

Lichidele şi gazele agresive, dar uneori şi particulele solide, pot avea o acţiune corozivă asupra suprafeţei porilor şi a contactelor intergranulare ale materialului poros.

Spre deosebire de corpurile compacte, a căror distrugere corozivă se produce de regulă la suprafaţă, coroziunea materialelor poroase acţionează la tot volumul, datorită intercomunicabilităţii porilor şi a suprafeţei specifice relativ mari.

Rezistenţa la coroziune a materialelor sinterizate este mai mică decât în cazul corpurilor compacte. Suprafaţa porilor şi neuniformitatea lor favorizează creşterea intensităţii coroziunii.

Îmbunătăţirea rezistenţei la coroziune şi oxidare a materialelor poroase sinterizate se poate realiza prin următoarele metode:

- reducerea porozităţii (la temperatură de sinterizare ridicată);
- impregnarea cu uleiuri, răşini a porilor;
- pasivarea în aer;
- tratarea cu abur supraîncălzit;

Dr. ERNEST GRÜNWALD, dr. CSABA VARHELYI, chim. ANA ZIMAN, Universitatea Babeş-Bolyai,, Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie.

- pasivări chimice şi electrochimice;
- acoperiri galvanice.

Galvanizarea pieselor sinterizate nu constituie nici o problemă, dacă ele sunt compacte. Greutăţile la galvanizare cresc însă cu mărirea volumului de pori. Problema principală la materialele sinterizate mai puţin dense nu constă numai în acţiunea capilară a porilor, ci şi în faptul că aceşti pori la suprafaţă sunt mici şi se extind spre interiorul materialului, acţionând astfel prin cunoscutul fenomen "efect de pompă". Acesta înseamnă că, la imersia pieselor sinterizate, într-o soluţie apoasă porii se umplu numai parţial cu soluţie, rămânând în ei încă bule de aer. Aceste bule de aer, la fiecare variaţie de temperatură se contractă sau se dilată astfel încât, la trecerea pieselor dintr-o soluţie fierbinte în una rece, porii adsorb lichidul.

În ultimii 15 ani, puţine articole s-au ocupat de galvanizarea pieselor sinterizate, chiar dacă multe firme producătoare de repere sinterizate nu au putut respecta calitatea prescrisă de beneficiar [2, 3]. De exemplu, la zincarea în tambur a unor piese din fier, obţinute pe calea metalurgiei pulberilor, există greutăţi datorită formării petelor pe suprafaţă, iar după un timp mai scurt sau mai lung de depozitare, datorită "înfloririi" suprafeţelor, rezultate de la diferite săruri metalice. O metodă eficientă şi hotărâtoare pentru reuşita galvanizării, constă dintr-o decapare specială şi închiderea porilor [4]. Se recomandă şi utilizarea unor electroliţi cu putere mare de pătrundere ca substrat pentru o zincare ulterioară cu straturi groase. Acest procedeu este recomandat, în special, pentru piese cu pori şi găuri mai mici sau mai mari. În acest caz, în primul electrolit se depun straturi metalice şi în interiorul porilor, respectiv găurilor, uşurând considerabil realizarea electrodepunerii din cel de al doilea electrolit [5]. Şi la acoperirea pieselor sinterizate cu nichel chimic, se prevede mai întâi o pregătire corespunzătoare a suprafeţelor, aplicând metode speciale de tratare [6]. Alte lucrări descriu pretratarea corectă a suprafeţelor pieselor din pulberi sinterizate înaintea cuprării din electroliţi acizi [7], a acoperirii unor piese sinterizate compacte [8], obţinerea unor suprafeţe albe, argintii pe piese sinterizate din metal pur sau aliat [9, 10] şi, în fine, se indică anumite modalităţi pentru acoperirea anticorozivă a unor piese metalice obţinute din pulberi metalice sinterizate [11,12]. Pentru pretratarea pieselor sinterizate înaintea cuprării electrolitice alte surse recomandă o imersie într-o soluţie acidă cu conţinut de tiouree [13, 14]. O îmbunătăţire a metodelor de electrodepunere, realizate pe piese sinterizate se poate obţine atunci, când, după fiecare fază de proces, piesele se imersează mai întâi în apă fierbinte şi apoi în apă rece. Astfel, soluţia, care dintr-o baie de galvanizare pătrunde în porii piesei, la o spălare fierbinte se pompează spre exterior, iar la spălarea rece următoare (în apă deionizată) se înlocuieşte cu apă curată [15].

Partea experimentală

În scopul stabilirii unei tehnologii adecvate de zincare electrochimică a reperelor obţinute din pulbere de fier, s-au studiat patru tehnologii, fiecare procedeu terminându-se cu zincare lucioasă din electroliţi slab acizi. Totodată, s-au stabilit parametrii de lucru corespunzători. Aceste patru tehnologii studiate sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 2 conţine compoziţia soluţiilor şi electroliţilor încercate şi întrebuinţate la cele patru tehnologii. În coloana 5, soluţiile însemnate cu x) provin de la firma REGAL din Franţa.

Tabelul 1

TEHNOLOGII ÎNCERCATE LA ZINCAREA PIESELOR SINTERIZATE OBŢINUTE DIN PULBERE DE FIER

Faza	Tehnologia nr.			
	I	II	III	IV
0	1	2	3	4
1	Degresare chimică	Degresare chimică	Degresare chimică	Degresare chimică
2	Spălare caldă	Spălare caldă	Spălare caldă	Spălare caldă
3	Spălare rece	Spălare rece	Spălare rece	Spălare rece
4	Degresare anodică	Degresare anodică	Degresare anodică	Degresare anodică
5	Spălare caldă	Spălare caldă	Spălare caldă	Spălare caldă
6	Spălare rece	Spălare rece	Spălare rece	Spălare rece
7	Decapare acidă	Decapare acidă	Decapare acidă	Decapare acidă
8	Spălare caldă	Spălare caldă	Spălare caldă	Spălare caldă
9	Spălare rece	Spălare rece	Spălare rece	Spălare rece
10	Degresare anodică	Cuprare alcalină	Zincare slab acidă diluată	Zincare slab acidă diluată+curent pulsatoriu

Faza	Tehnologia nr.			
	I	II	III	IV
0	1	2	3	4
11	Spălare caldă	Spălare caldă	Spălare rece	Spălare rece
12	Spălare rece	Spălare rece	Zincare lucioasă slab acidă	Imersie apă distilată
13	Activare	Activare	Spălare rece	Zincare lucioasă slab acidă
14	Spălare caldă	Spălare rece	Pasivare	Spălare rece
15	Spălare rece	Zincare lucioasă slab acidă	Spălare rece	Imersie apă distilată
16	Imersie apă distilată	Spălare rece	Imersie polimer	Pasivare
17	Zincare acidă	Pasivare	Uscare cuptor	Spălare apă rece
18	Spălare caldă	Spălare rece		Imersie apă distilată
19	Spălare rece	Uscare aer compr.+cuptor 70°C		Uscare aer compr.+ cuptor 70°C
20	Zincare lucioasă slab acidă			
21	Spălare rece			
22	Pasivare			
23	Spălare rece			
24	Uscare aer compr.+ cuptor 70°C			

Tabelul 2

COMPOZIȚIA SOLUȚIILOR ȘI ELECTROLIȚILOR EXPERIMENTAȚI

Nr.	Soluția	Compoziția chimică a soluțiilor și electroliților din			
		Tehnologia I	Tehnologia II	Tehnologia III	Tehnologia IV
1	Degresare chimică	Romadet OR I 70 g/L Romadet OR II 15 g/L			Degresant *) DCH-43 100 g/L
2	Degresare anodică	NaOH 40g/L. Na_3PO_4 30g/L Tripolifosfat de sodiu 30g/L EDTA 2g/L Trietanolamină 5g/L Umectant NF-10. 0,1g/L			Degresant DE-53*) 100 g/L
3	Decapare acidă	HCl concentrat 1:2 Tiouree 0,3g/L Romopal 4ml/L.			HCl 50% Decapant DA-6 20 ml/L*)
4	Activare	H_2SO_4conc. 100 g/L Tiouree 1 g/L $(NH_4)_3PO_4$ 10g/L	H_2SO_4 2%	-	-
5	Cuprare alcalină	$CUSO_4.5H_2O$ 30g/L NaOH 60 g/L Tartrat de Na-K 170 g/L EDTA 1 g/L $NiCl_2.6H_2O$ 1g/L Polietilenglicol M 4000 2 g/L Zaharină Na 1 g/L			

Nr.	Soluția	Compoziția chimică a soluțiilor și electroliților din			
		Tehnologia I	Tehnologia II	Tehnologia III	Tehnologia IV
6	Zinare acidă	$ZnSO_4.7H_2O$ 300g/L NH_4Cl 15 g/L $Al_2(SO_4)_3.18H_2O$ 30g/L Glicerină 1 g/L	-	-	-
7	Zincare lucioasă slab acidă diluată	-	-	$ZnSO_4.7H_2O$ 50g/L KCl 100g/L H_3BO_3 20 g/L Adaos 101 30 ml/L Adaos 102 20 ml/L Umectant SN-1 1 ml/L [16]	$ZnCl_2$ 50g/L KCl 100g/L H_3BO_3 20 g/L [17]
8	Zincare lucioasă slab acidă	$ZnSO_4.7H_2O$ 100 g/L KCl 200 g/L H_2BO_3 20 g/L Adaos 101 60 ml/L Adaos 102 40 ml/L Agent de luciu 103 4 ml/L Umectat SN-1 4 ml/L [18]			$ZnCl_2$ 75 g/L KCl 200 g/L H_3BO_3 25 g/L Suport AZ-25/TH 30 ml/L Epurator AZ-15/B 10 ml/L Agent de luciu*) AZ-20/SA 1 ml/L
9	Pasivare albastră	$Na_2Cr_2O_7$ 1 g/L NaF 5 g/L HNO_3 p.a concentrat 15 ml/L			Sare PZ-208/A*) 3g/L Sare PZ-203/B 2 g/L HNO_3 conc. p.a. 10 ml/L
10	Pasivare galbenă	$Na_2Cr_2O_7$ 15 g/L H_2SO_4 concentrat 1 ml/L HNO_3 concentrat p.a 5-10 ml/L			-

În tabelul 3 sunt enumerate condițiile de lucru ale soluțiilor și electroliților utilizați.

Tabelul 3

CONDIȚIILE DE LUCRU STABILITE PENTRU SOLUȚIILE ȘI ELECTROLIȚII UTILIZAȚI LA CELE PATRU TEHNOLOGII EXPERIMENTALE DE ZINCARE

Nr. crt.	Soluție	Condițiile de lucru						
		Tempe-ratura, °C	Densitate de curent, A/dm^2	Durata, min	Valoarea *p*H	Pendulare catodică	Electrozi	Curentpu lsa-toriu
1	Degr. chim. tip Romadet	60 - 70	-	5 - 10	13	da	-	-
	Degr. chim. DCH-43	60	-	5-10	12	da	-	-
2	Degr. anodică	40	6-10	1-3	13	-	Oțel inoxidabil sau nichel	-
	Degr. anodică DE-53	20-40	5-8	1-3	12	-		
3	Decapare acidă	20	-	2-5	1,0	-	-	-
	Decapare acidă DA-6	20	-	1-3	1,0	-	-	-
4	Activare	20	-	10 30 s	1,0	-	-	-
5	Cuprare alcalină	20-35	0,5-1,2	5-15	13-14	da	Cupru electrolitic	-
6	Zincare acidă	20-35	25 30	30 s	3,5	da	Zinc R_{la}	-

Nr. crt.	Soluție	Condițiile de lucru						
		Tempe-ratura, °C	Densitate de curent, A/dm^2	Durata, min	Valoarea *p*H	Pendulare catodică	Electrozi	Curentpu lsa-toriu
7	Zincare diluată (SO_4^{--})	18-25	1,0	15	5,5	da	Zinc pur	-
	Zincare diluată (Cl^-)	18-25	1,0	15	5,5	da		$t_{decon.}$ 10 ms $t_{conect.}$ 1 ms
8	Zincare slab acidă (cu sulfat)	18-25	2-5	15-25	5,5	da	Zn pur	-
	Zincare slab acidă (cu clorură)	15-45	1-8	15-20	4,8-5,8	da	Zn pur	$t_{deconect}$ 10 ms $t_{conectat}$ 1 ms
9	Pasivare albastră	15-22	-	20-40s	1,0	barbotare	-	-
	Pasivare albastră PZ	15-22	-	20-30s	1,0	barbotare	-	-
10	Pasivare galbenă	15-22	-	20-40s	1,0	barbotare	-	-
11	Polimer Crilorom L-2000	18-25	-	10-15s	7,0	-	-	-

Observație: La zincarea lucioasă pe bază de clorură nu se aplică electroliza cu folosirea curentului pulsatoriu, numai în cazuri în care nu se aplică zincarea în electroliți diluați

Piesele și reperele supuse acoperirii cu zinc prin cele patru tipuri de tehnologii provin de la S.C. "SINTEROM" S.A. din Cluj-Napoca, ele reprezentând: flanșă superioară I (0,4 dm^2), cămă frână de mână (0,4 dm^2), șaibe (~0,1 dm^2) și piuliță olandeză (0,4 dm^2).

În decursul experimentărilor s-a căutat ca grosimea straturilor obținute prin toate cele patru tehnologii să fie cât se poate de uniforme, pentru o evaluare mai ușoară a rezultatelor în urma încercărilor de coroziune. Aceste grosimi de straturi sunt evidențiate în tabelul 4.

Tabelul 4

GROSIMEA ACOPERIRILOR DE ZINC PRIN CELE PATRU TIPURI DE TEHNOLOGII

Nr. crt.	Denumirea tehnologiei	Grosimea totală a depunerilor (μm)
1	Tehnologia I. Zincare acidă + zincare slab acidă pe bază de sulfat	2+10 5+15 8+12
2	Tehnologia II. Cuprare alcalină + zincare slab acidă pe bază de sulfat	2+11 2+19 6+15
3	Tehnologia III. Zincare slab acidă diluată+zincare slab acidă pe bază de sulfat	3+12 6+16 8+15
4	Tehnologia IV. Zincare slab acidă diluată cu curent pulsatoriu+zincare slab acidă, ambele pe bază de clorură	3+11 5+15 6+18

La tehnologiile III și IV, utilizarea zincării slab acide diluate a demonstrat clar observațiile anterioare, conform cărora, la electroliții acizi (și de zincare) cunoscuți, prin reducerea concentrației de

metal, respectiv prin mărirea conductivității specifice, puterea de dispersie a electroliților poate fi mult îmbunătățită. Polarizarea de difuzie apărută în urma micșorării concentrației ionilor metalici, ca și polarizarea de reacție observată la electroliții cianurici, îmbunătățește macroputerea de dispersie a electroliților galvanici. Prin aceasta rezultă însă, că alte proprietăți ale depunerilor metalice se înrăutățesc. Aceste greutăți se pot înlătura ușor prin utilizarea unor substanțe chimice corespunzătoare. Din alte observații s-a putut constata că, la creșterea pantei curbei curent-tensiune, datorită micșorării concentrației ionilor metalici, macroputerea de dispersie a electroliților galvanici se mărește considerabil [19-22].

Pe lângă parametrii geometrici și conductivitatea soluției, puterea de dispersie este determinată și de condițiile de polarizare, adică de panta curbei curent-tensiune. Așa cum este cunoscut, repartizarea metalului (repartizarea grosimii stratului) se modifică prin funcția randament de curent/densitate de curent.

Pentru compararea puterilor de pătrundere se utilizează produsul dintre panta curbei de polarizare și conductivitatea soluției, așa-numitul "parametru de polarizare", P [23-27], adică:

$$P = dV/di \cdot \chi \quad (cm)$$

Piesele pregătite și acoperite conform celor patru tehnologii au fost supuse timp de 90 zile într-o atmosferă de laborator chimic, în care se executau diferite analize de oțeluri, metale neferoase, respectiv dozări de componente ale diferitelor băi galvanice. În tabelul 5 sunt prezentate rezultatele acestor încercări.

Analizând rezultatele din tabel, se poate observa, că numai piesele acoperite utilizând tehnologia nr. II au prezentat unele modificări neînsemnate. Aici s-a modificat de fapt, în foarte mică măsură, coeziunea între stratul de cupru și zinc, probabil în urma oxidării stratului de cupru în pori și pe suprafață.

Tabelul 5

EXPUNEREA PIESELOR SINTERIZATE ÎN ATMOSFERĂ DE LABORATOR CHIMIC

Nr. crt.	Tehnologia de acoperire	Piesele expuse	Comportarea depunerilor de zinc după			Aderența
			1	2	3	4
			luni			
1	I	Flanșă superioară Cămă frână de mână Piuliță olandeză	FM FM FM	FM FM FM	FM FM FM	bună
2	II	Flanșă superioară Cămă frână de mână Piuliță olandeză	FM FM FM	FM FM FM	FM FM FM	relativ bună
3	III	Flanșă superioară Cămă frână de mână Piuliță olandeză	FM FM FM	FM FM FM	FM FM FM	bună
4	IV	Flanșă superioară Cămă frână de mână Piuliță olandeză	FM FM FM	FM FM FM	FM FM FM	bună

Legendă: FM = fără modificări
B = băşici

Figurile 1-4 prezintă aspectul pieselor zincate folosind cele patru tehnologii, după o expunere de 90 de zile într-o atmosferă de laborator chimic.

Piesele observate după 90 de zile au fost supuse în atmosfera de laborator chimic la căldură umedă ciclică, conform STAS 8393/5-81 metoda Db [28], cu temperatura superioară de 40°C, timp de 56 cicluri cu observări intermediare la 6 și 21 de cicluri. Aceste rezultate sunt cuprinse în tabelul 6.

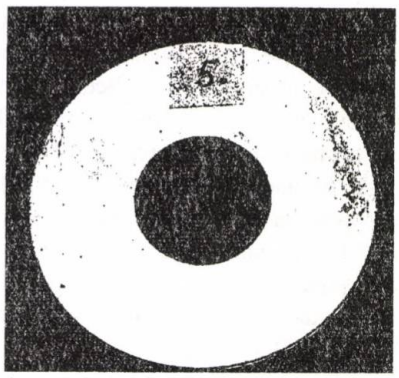


Fig. 1. Aspectul pieselor zincate după o expunere de 3 luni în atmosferă de laborator. Tehnologia I

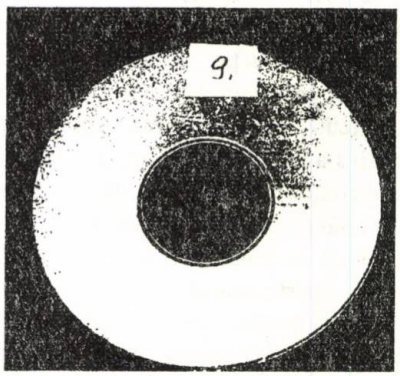


Fig. 2. Aspectul pieselor zincate după o expunere de 3 luni în atmosferă de laborator. Tehnologia II

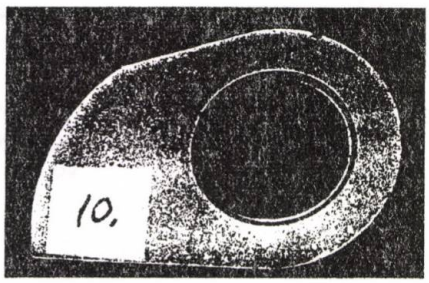


Fig. 3. Aspectul pieselor zincate după o expunere de 3 luni în atmosferă de laborator. Tehnologia III

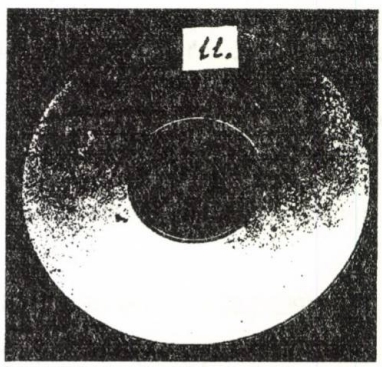


Fig. 4. Aspectul pieselor zincate după o expunere de 3 luni în atmosferă de laborator. Tehnologia IV

Tabelul 6

ÎNCERCAREA PIESELOR SINTERIZATE ZINCATE LA CĂLDURĂ UMEDĂ CICLICĂ

Nr. crt.	Tehnologia de acoperire	Piesele expuse	Comportarea depunerilor de zinc la căldură umedă după		
			6	21	56
			luni		
1	I	Flanșă superioară Cămă frână de mână Piuliță olandeză	FM	B mici pe 30% din suprafață	B mici pe 80% din suprafață
2	II	Flanșă super. Cămă frână de mână Piuliță olandeză	FM	B mici pe 60% din suprafață	Scos din încercări
3	III	Flanșă super. Cămă frână de mână Piuliță olandeză	FM	FM	B mici pe 30% din suprafață
4	IV	Flanșă super. Cămă frână de mână Piuliță olandeză	FM	FM	B mici pe 15% din suprafață

Legendă: FM = fără modificări
B = băsici

După 6 cicluri nu s-a observat nici o modificare esențială pe suprafața pieselor supuse încercării. Cel mai slab s-au prezentat piesele zincate utilizând a doua tehnologie, care, după 21 de cicluri, au devenit inutilizabile. Tehnologiile trei și patru s-au comportat conform așteptărilor, menținând calitatea

suprafețelor și după 56 de cicluri. Straturile lucioase de zinc însă au devenit mate. Nici piesele acoperite folosind prima tehnologie nu au fost corespunzătoare. Aderența straturilor obținute cu tehnologiile III și IV a rămas nemodificată.

Probele de coroziune s-au efectuat pe serii, constând din cinci piese, având grosimile prezentate în tabelul 4 și au fost obținute prin cele patru tehnologii menționate în tabelul 1. Verificarea în ceață salină s-a efectuat conform STAS 8393/6-82, cu soluție de NaCl 5% la umiditatea relativă a aerului de 85% (ceață densă, fin dispersată) [29].

Observarea pieselor expuse acțiunii ceții saline (verificare macroscopică) s-a efectuat după 8,24,72, 96,144,168 și 240 h. După 24 h, pe suprafețele expuse nu s-a observat nici o modificare.

După 72 h , pe suprafețele pieselor, acoperite prin tehnologiile I și II, au apărut puncte de coroziune, iar după 96 h, 5% din suprafața acestor piese a fost acoperită cu produse albe de coroziune, foarte aderente (nu s-au luat în considerare muchiile și orificiile de suspendare, unde grosimea straturilor este mai mică). După 144 h, piesele acoperite cu ajutorul primelor două tehnologii au fost scoase din încercări.

Suprafețele zincante prin tehnologiile III și IV au prezentat primele puncte de coroziune după 144 h. La evaluarea cantitativă a coroziunii s-a luat în considerare mărimea suprafeței corodate, exprimate în procente, obținute din același electrolit, cu grosimi de straturi similare. Aceste date sunt reprezentate grafic în diagramele din figurile 5-8.

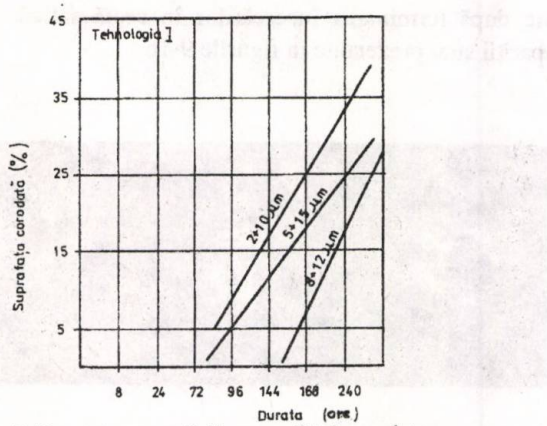


Fig. 5. Prezentarea grafică a suprafeței corodate, exprimată în procente, în funcție de durata expunerii în ceață salină. Tehnologia I

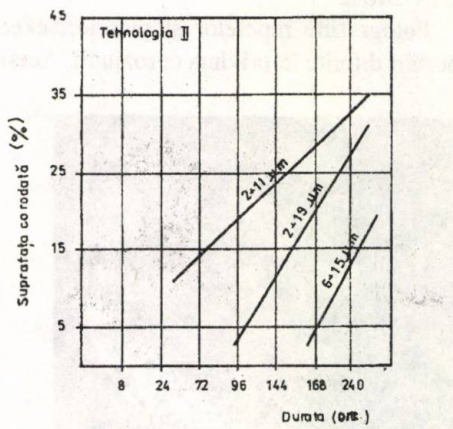


Fig. 6. Prezentarea grafică a suprafeței corodate, exprimată în procente, în funcție de durata expunerii în ceață salină. Tehnologia II

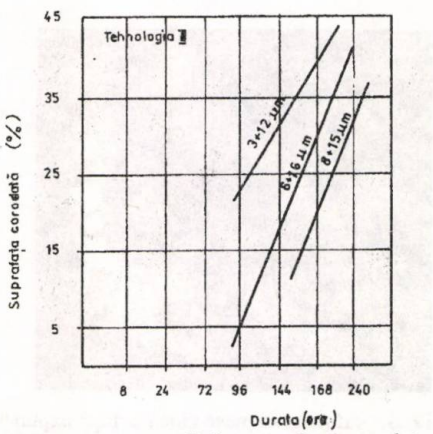


Fig. 7. Prezentarea grafică a suprafeței corodate, exprimată în procente, în funcție de durata expunerii în ceață salină. Tehnologia III

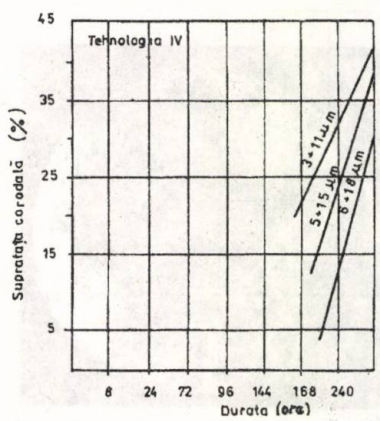


Fig. 8. Prezentarea grafică a suprafeței corodate, exprimată în procente, în funcție de durata expunerii în ceață salină

Așa cum reiese din figurile prezentate, suprafețele zincate prin tehnologiile I și II se prezintă mai

slab din punct de vedere al protecției anticorozive, decât cele acoperite prin ultimele două tehnologii. Poziția relativă a dreptelor din figuri se prezintă astfel:

- tehnologia I ..... corodat;
- tehnologia II ..... cel mai corodat;
- tehnologia III ..... mai rezistent față de coroziune;
- tehnologia IV ..... mai rezistent față de coroziune;

La cele patru tehnologii există diferențe remarcabile.

Tehnologia IV asigură o protecție anticorozivă mai bună decât primele trei. Aici ar fi o explicație și faptul că primii trei electroliți au la bază sulfatul de zinc, pe când electrolitul diluat și cel final din tehnologia IV s-a preparat din clorură de zinc. Se cunoaște faptul, că electroliții de zincare pe bază de sulfat au o putere de pătrundere mai scăzută, deci și o repartizare mai slabă a metalului, în timp ce electroliții slab acizi de zincare preparați pe bază de clorură de zinc, depășesc cu mult puterea de dispersie a electroliților de zincare pe bază de sulfat, asigurând uniformitatea grosimii stratului de zinc depus pe toată suprafața acoperită.

Experiențele au demonstrat că tehnologia IV furnizează cele mai bune rezultate, se pare, datorită acțiunii curentului pulsatoriu într-un electrolit diluat, combinată cu puterea de dispersie foarte bună a electroliților preparați pe bază de clorură de zinc.

Coroziunea metalului de bază la piesele acoperite prin tehnologiile III și IV apare după 168, respectiv 240 h.

Fotografiile reperelor și pieselor, executate după terminarea încercărilor în ceață salină, arată comportări diferite în privința coroziunii. Aceste aparitii sunt prezentate în figurile 9-16.

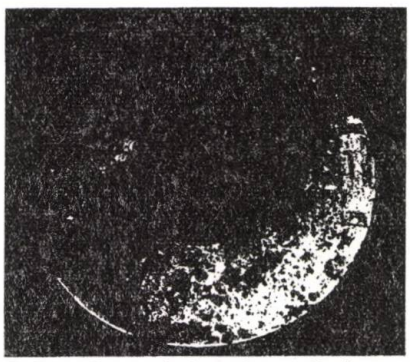


Fig. 9. Suprafața unei piese zincate după expunere în ceață salină. Tehnologia I. Grosimea stratului: 5+15 μm; expunere: 96h

Fig. 10. Suprafața unei piese zincate după expunere în ceață salină. Tehnologia I. Grosimea stratului: 8+12 μm. expunere: 144 h

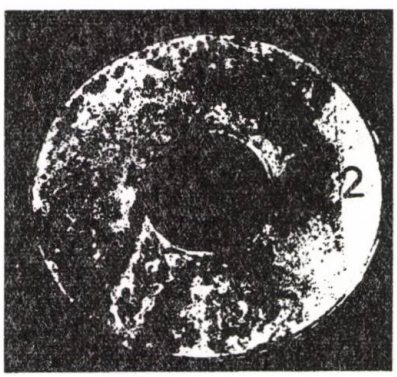


Fig. 11. Suprafața unei piese zincate după expunere în ceață salină. Tehnologia II. Grosimea stratului: 2+19 μm; expunere: 96h

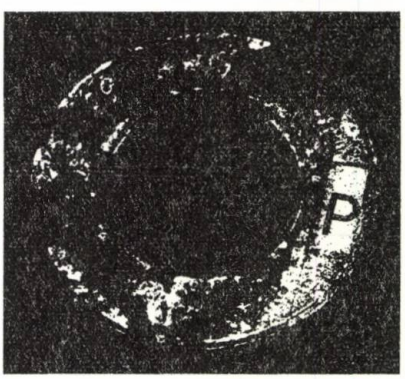


Fig. 12. Suprafața unei piese zincate după expunere în ceață salină. Tehnologia II. Grosimea stratului: 2+10 μm; expunere: 96h

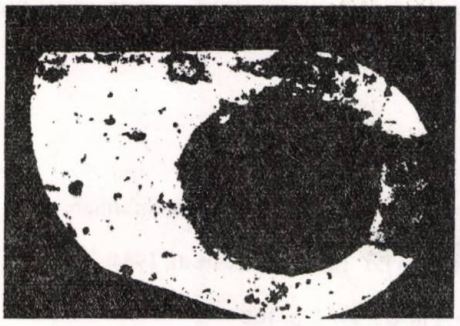


Fig. 13. Suprafața unei piese zincate după expunere în ceață salină. Tehnologia III. Grosimea stratului: 3+12 µm; expunere: 96h

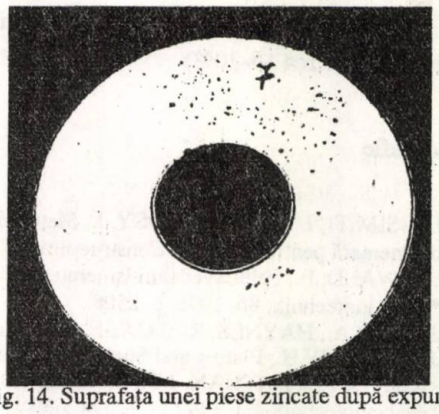


Fig. 14. Suprafața unei piese zincate după expunere în ceață salină. Tehnologia IV. Grosimea stratului: 3+11 µm; expunere: 96h

Fig. 15. Suprafața unei piese zincate după expunere în ceață salină. Tehnologia IV. Grosimea stratului: 5+15 µm; expunere: 96h

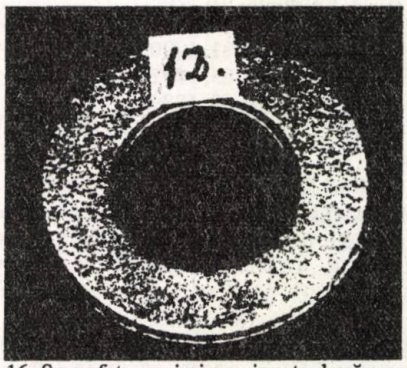


Fig. 16. Suprafața unei piese zincate după expunere în ceață salină. Tehnologia IV. Grosimea stratului: 6+18 µm; expunere: 144h

Concluzii

În urma experiențelor efectuate se pot formula următoarele concluzii importante:

- dintre cele patru tehnologii, a doua (Cu+Zn) a furnizat cele mai slabe rezultate;

- electroliții de zincare pe bază de sulfat, în cazul pieselor sinterizate, se comportă mai slab decât pe suprafețele compacte, neporoase;

- electrolitul de zincare slab acid diluat, împreună cu aplicarea curentului pulsatoriu, poate fi o bază adecvată pentru zincarea finală, pe suprafețe poroase;

- datorită repartizării uniforme a metalului și a puterii excepționale de pătrundere, electrolitul de zincare lucioasă slab acid pe bază de clorură de zinc asigură o protecție corespunzătoare împotriva efectelor corozive, împreună cu un substrat depus dintr-un electrolit de zincare slab acid, diluat cu folosirea curentului pulsatoriu; se recomandă includerea spălărilor în tehnologia de zincare a pieselor sinterizate (menționate în tabelul 1) adică, după spălarea fierbinte trebuie să urmeze întotdeauna și o spălare în apă rece curgătoare;

- trebuie evitată, pe cât posibil, utilizarea electroliților cu temperaturi peste 40°C;

- electroliții alcalini (cuprare cianurică sau pe bază de pirofosfat, respectiv zincarea alcalină cianurică și necianurică) nu se pot îndepărta complet din porii materialului poros nici după spălări îndelungate;

- un polimer acvosolubil măreşte rezistenţa la coroziune a stratului de zinc şi în cazul pieselor sinterizate (cu circa 15-20%).

Bibliografie

1. VIDA-SIMITI, I. şi MAGYAROSY, I., Materiale poroase permeabile sinterizate. Oficiul de Informare Documentară pentru Industria Construcţiilor de Maşini, Bucureşti, 1992
2. GRÜNWALD, E., Felületvédelmi ismeretek (Protectia suprafeţelor) Ed. Tehnică, Bucureşti, 1984
3. *** Galvanotechnik, **86**, 1995, p. 2508
4. SALEK, M.A., HAYNES, R. şi GABE, D.R., Trans. Inst. Met. Fin, **60**, 1982, p. 102
5. SAFRANEK, W.H., Plating and Surface Finishing, **75**, 1988, p. 20
6. WRIGHT, J.V. şi NATHAN, J.B., Plating and Surface Finishing, **65**, 1978, p. 48
7. *** Galvanotechnik, **83**, 1992, p. 1, 574 ,689
8. *** Metal Finishing, **78**, 1980, p. 10
9. *** Metal Finishing, **76**, 1978, p. 62
10. *** Metal Finishing, **86**, 1988, p. 59
11. *** Metal Finishing, **81**, 1983, p. 73
12. *** Metal Finishing, **80**, 1982, p. 82
13. *** Galvanotechnik; **81**, 1990, p. 3590
14. *** Galvanotechnik, **83**, 1992, p. 192
15. *** Galvanotechnik, **80**, 1989, p. 1630
16. GRÜNWALD, E., JUHOS, Cs., DUMITRU, C., LÁSZLO, S. şi VÁRHELYI, Cs., Galvanotechnik, **84**, 1993, p. 3686
17. GRÜNWALD, E., JUHOS, Cs., VÁRHELYI, Cs., Galvanotechnik, **82**, 1992, p. 1203
18. GRÜNWALD, E., HARSÁNYI, M., HARSÁNYI, J., Brevet RO nr. 72 215/29 august 1979
19. PAATSCH, W., Metalloberfläche, **35**, 1981, p. 39
20. KNÖDLER, A., Metalloberfläche, **38**, 1984, p. 539
21. GODSKOV, Il., NENOV, Iv., Metalloberfläche, **42**, 1988, p. 28
22. IBL. N., Metalloberfläche, **33**, 1979, p. 51
23. STEVENSON, J.S., Galvanotechnik, **71**, 1980, p. 21
24. SCHREINER, H. şi RAUB, Ch., J. Metalloberfläche, **34**, 1980, p. 357
25. PUIPPE, J.Cl. şi IBL, N., J. Appl. Electrochem., **10**, 1980, p. 775
26. HASKÓ, F., FARKAS, S., FÁTH, R., BUJTÁS, P. şi KUNKEL, J.,Galvanotechnik morgen. Bericht über die 10. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Galvanotechnik, e.V. 29 sept.. bis 1 Oktober, 1971, p. 206
27. HASKO, F. şi BUJITÁS, P., Gépgyártástechnológia, Budapesta, **16**, 1976, p. 445
28. STAS 8393 / 5-81. Încercări climatice şi mecanice. Încercarea la căldură umedă ciclică, ciclu de 12 + 12h. Metode de încercare Db
29. STAS 8393 / 6-82. Încercări climatice şi mecanice. Încercarea la ceaţă salină. Metode de încercare Ka.

Intrat în redacţie: 6.III 1997

GHEORGHE FACSKO
personalitate proeminentă a învățământului și cercetării chimice din România

În ziua de 17.04. 1997, a încetat din viață, la Leverkusen, Germania, profesorul dr. Gheorghe Facsko, personalitate proeminentă a învățământului și cercetării chimice din România.

Ca persoană care am avut șansa să-i fiu student, să-mi obțin titlul de doctor ingier sub conducerea domniei sale și apoi să devenim colaboratori pe linie de cercetare, am considerat de datoria mea să fac cunoscute comunității chimiștilor din țară realizările deosebite, ca om de știință și învățământ, care-l situează în rândurile electrochimiștilor de talie internațională și, îmi permit să afirm cu toată convingerea, mă îndreptățesc să-l consider părintele electrochimiei moderne românești.

Profesor Gh. Facsko a terminat, în mod strălucit, studiile universitare la Universitatea "Victor Babeș" din Cluj, obținând titlul de diplomat al Facultății de Științe, în 1947. Își susține teza de doctorat "Electrogravimetrie cu electrozi vibrați", la Universitatea București, Institutul de Chimie Fizică, în 1965, sub conducerea Acad. Prof. I.G. Murgulescu. În 1957 obține titlul didactic de "Conferențiar", iar în 1967 pe cel de "Profesor", ambele pentru specialitatea "Electrochimie", Institutul Politehnic Timișoara. A fost membru în multe Comisii și Asociații științifice, dintre care amintesc: Comisia de Coroziune a Academiei Române de știință, Comitetul de Redacție al revistei "Zeitschrift für Korrosion", Comisia Națională pentru Știință și Tehnologie, Chimie, Societatea Internațională de Electrochimie (începând din 1971). Mai amintesc că a deținut funcțiile de Director de Cercetare, la Laboratoarele Centrale ale Departamentului de Metale Rare (orașul Stei), respectiv al laboratorului de Energetică Electrochimică Timișoara, din cadrul Institutului de Energetică Chimică și Biochimică București. Îmi face mare plăcere să subliniez faptul că în ultima funcție menționată mai sus, prof. Gh. Facsko a pus piatra de temelie a actualului Institut Național de Electrochimie și Materie Condensată, Timișoara.

Prof. dr. Facsko și-a desfășurat activitatea didactică în: Chimie Analitică (1974-1951); Electrochimie (1949-1981), respectiv Tehnologie Electrochimică și Coroziune (1956-1981), iar în cea științifică, a întreprins cercetări remarcabile, fundamentale, aplicate și de dezvoltare, între anii 1951-1981 în următoarele direcții:

- transportul de masă în procesele electrolitice (în special cu electrozi vibrați, direcție în care a obținut rezultate ce reprezintă priorități recunoscute pe plan mondial).;
- metode electrochimice de cercetare și analiză (Electrogravimetrie, Potențiometrie, Polarografie, Amperometrie), direcție care s-a concretizat și prin primul (după câte știu și singurul, până în prezent), aparat de cercetare realizat de o firmă străină (Germania) pe baza lucrărilor unui profesor din România, anume: Electrolizor cu electrod vibrat, metoda prof. Gh. Facsko;
- procese de coroziune și protecție anticorozivă (în general și cu rezultate care reprezintă premiere naționale, în special în cazul apelor geotermale);

- extracția și rafinarea electrolitică a metalelor (Cu, Ni, Mn, Hg, Fe);
- prepararea pulberilor metalice prin electroliză, sau reducere cu hidrogen;
- procese de electroliză în soluții diluate și foarte diluate;
- procese de oxidare electrolitică (prepararea și obținerea dioxidului de mangan, oxidului de Cu, permanganatului de potasiu, percloratului, persulfatului și fericianurii de potasiu);
- anozi și catozi electroactivi (pentru degajarea Cl_2 și H_2);
- economisirea de energie, prin folosirea electrozilor electroactivi și construcția adecvată a celulelor de electroliză, direcție în care a obținut rezultate de excepție (priorități mondiale) în teoria și realizarea electrolizoarelor necompartimentate, punând bazele unei școli timișorene în această direcție.

După plecarea din țară (în 1981), prof. Gh. Facsko și-a continuat activitatea de cercetare, în domeniul galvanotehnicii, în laboratoarele prof. Hesse (Bielefeld, Germania), în special direcția acoperirilor duble Ni-Cr și întrebuințarea băilor de cuprare fără curent pentru plăcuțele conductoare. Rezultatele acestor lucrări au fost consemnate în patente și publicații în revistele "Galvanotechnik" și "Metalloberfläche".

Întreaga sa activitate este cuprinsă în 110 pubilcații în reviste, 5 cărți și 4 brevete.

În încheiere țin să subliniez faptul că partea a doua din cartea "Electrochimie. Principii teoretice", autori I.A. Atanasiu și Gh. Facsko, referitoare la procesele de electrod, scrisă de prof. Gh. Facsko, reprezintă prima expunere de electrochimie modernă la noi în țară (Ed. Tehnică, București, 1958). De asemenea, prima carte de tehnologie electrochimică la noi în țară a fost scrisă tot de prof. Gh. Facsko: "Tehnologie Electrochimică", Ed. tehnică, București, 1969. În fine, prima carte de electrochimie și coroziune scrisă la noi în sistemul internațional aparține tot prof. Gh. Facsko: "Electrochimie și Coroziune", Litografia I.P.T., 1979, Timișoara, cu precizarea că în ultimele două cărți menționate mai sus este și singurul autor.

Evident, deși departe de a fi o analiză exhaustivă a activității unei personalități atât de deosebite, sper mult că este totuși suficientă pentru a face pe cei ce vor citi aceste rânduri să-mi împărtășească convingerea că numele prof. Gheorghe Facsko va dăinui în inimile chimiștilor din țară atât cât și știința românească.

Prof. dr. ing. N. Bonciocat

București, 26. 06. 1997

SULTANA CIOLAC
ECATERINA VASILESCU
GHEORGHE MORCAN
STELIANA IVĂNESCU

Coroziunea titanului şi a unor aliaje neconvenţionale de titan în soluţie Ringer

I. Evaluări din teste de scurtă durată

C.Z.: 620.193.28

The results of the electrochemical tests on Ti, binary Ti-Mo and ternary Ti-Al-Mo alloys in physiological environment are presented. Short term tests were used to establish the compatibility of these materials with biological liquid (assimilated with Ringer's electrolyte) in order to use them as clinical implants. Corrosion potentials and dissolution currents through passive films were used for evaluation of surface stability and localized corrosion susceptibility (crevice and differential aeration) after short time (2h) contact with physiological environment. The obtained results show that the corrosion resistance is controlled by the characteristics of surface films (composition, degree of hydration) and the pH of the solution.

Prin conţinutul ridicat în cationi, anioni si macromolecule biologice, mediul fiziologic este foarte ostil corpurilor străine cu care interacţionează după mecanisme complexe şi imprevizibile. De aceea materialele cu aplicaţii clinice, cu precădere cele folosite în implanturile chirurgicale trebuie să posede o combinaţie de caracteristici chimice, mecanice, fizice şi biologice, care să le confere siguranţă în folosire pentru perioade lungi de timp (în unele cazuri mai mult de 20 ani).

Cerinţele de aplicare clinică a "biomaterialelor" impun, totodată, lipsa toxicităţii produşilor de interacţie implant-mediu, produşi ce pot conduce la reacţii alergice, cancerigene sau de respingere.

Deci, pe lîngă biocompatibilitate, materialele folosite ca implanturi trebuie să posede rezistenţă la coroziune şi caracteristici mecanice (duritate, elasticitate, rezistenţă la oboseală) corespunzătoare gradului de solicitare [1,2].

Biocompatibilitatea fiind direct corelată cu rezistenţa la coroziune în medii cu conţinut ridicat de cloruri, progresul în selecţia de materiale a evoluat de la folosirea oţelurilor inoxidabile stabilizate, către aliajele Co-Cr-Ni (tip Stelite,Vitallium), către titan şi aliajele de titan [1,3-6].

Datele acumulate, privind comportarea "in vivo" şi "in vitro" pe materiale comerciale sau neconvenţionale, aduc dovezi asupra ordinei de rezistenţă (oţeluri inoxidabile < aliaje cu baza Co < Ti) cât şi a reacţiei unor metale în ţesuturi moi. Astfel este cunoscut faptul că V, Co şi Ni sunt toxice; Zr, Ti, Ta, Nb au reacţie celulară redusă, iar Mo, Al şi Fe reacţie de inhibare [3].

Compoziţia biomaterialului şi a produşilor de coroziune rezultaţi în urma contactului cu mediul fiziologic sunt deci esenţiale în acceptarea sau respingerea lor de organismul uman.

Din gama biomaterialelor menţionate, cele mai multe dintre cerinţele impuse de aplicarea clinică s-a stabilit a fi întrunite de Ti nealiat (cu conţinut de oxigen < 0,5%) sau aliat (Ti-6Al-4V sau aliaje neconvenţionale cu Al, Sn, Fe, Nb, Ta) [7-9].

Biocompatibilitatea excelentă a titanului este explicată prin stabilitatea filmului pasiv de oxizi (Ti_2O_3, TiO_2) şi a produşilor de coroziune constituiţi sub formă de precipitate nehidrolizabile în fluidul organic. Titanul este considerat deci indiferent şi benign din punct de vedere toxicologic.

Dr.chim.SULTANA CIOLAC, dr.chim. ECATERINA VASILESCU, Academia Romană -Institutul de Chimie Fizică, Bucureşti; ing.GHEORGHE MORCAN şi ing. STELIANA IVĂNESCU, Institutul de Metale Neferoase şi Rare Bucureşti.

Stabilitatea complecşilor de titan cu macromoleculele biologice asigură menţinerea *p*H-ului interfeţei, evitând posibilitatea iniţierii coroziunii locale.

Studiile întreprinse "in vivo" şi "in vitro" pe titan comercial consemnează viteze de coroziune generală de ordinul nanogramelor per cm^2. oră.

In plus prin faptul că la interfaţa implant/ţesut osos/ţesut conjucntiv sau epitelial nu se formează straturi fibroase, se asigură fixarea rigidă a implantului evitându-se accesul bacteriilor. Capacitatea excelentă de oseointegrare recomandă titanul pentru aplicaţii dentare şi ortopedice [2,8,10].

Deşi din punct de vedere al caracteristicilor mecanice, aliajele de titan sunt superioare bazei de aliere, trebuie luată în considerare şi natura, respectiv stabilitatea produşilor de coroziune ai componentelor de adaos care, asemeni cationilor de Ti, traversează filmul pasiv şi se acumulează în ţesutul adiacent sub forma unor precipitate locale discrete, sau pot difuza în sistemul vascular şi limfatic determinând reacţii cronice inflamatorii [2,3]. Acestea pot fi suspectate de generarea unor forme locale de coroziune (crevasă) ca urmare a variaţiilor de *p*H şi a concentraţiei oxigenului dizolvat în fluidul biologic apos [3,11].

Referindu-ne la cazul special al alierii cu Al şi Mo, sunt de menţionat datele care atenţionează asupra faptului că, deşi bine acceptat de organismul uman, totuşi oxidul de aluminiu, Al_2O_3 poate suferi şi genera schimbări ale *p*H-ului ca urmare a proceselor de hidroliză (cu formare de $Al(OH)_3$ sau AlO_2^-) în mediul apos. Asemănător, Mo poate forma oxizi ca MoO_2 sau MoO_3 care hidrolizează în ionul $HMoO_4^-$ [7,14,15].

In condiţiile existenţei unor raportări sumare asupra comportării la coroziune a aliajelor binare Ti-Mo şi a absenţei unor studii asupra aliajelor ternare Ti-Mo-Al, s-a considerat utilă examinarea comportării acestora "in vitro" pe termen scurt şi lung.

Pentru studiile de scurtă durată, care fac obiectul prezentei lucrări, din gama soluţiilor asimilabile mediului fiziologic [4,10,11] s-a selecţionat soluţia Ringer cu compoziţa (g/l): NaCl - 6,80; KCl - 0,40; $CaCl_2$ - 0,20; $MgSO_4.7H_2O$ - 0,2048; $NaH_2PO_4.H_2O$ - 0,1438; $NaHCO_3$ - 2,20; glucoză - 1, al cărei *p*H a fost modificat cu acid lactic în intervalul 2,67 - 6,38.

Aliajele examinate au fost obţinute pe cale aluminotermică prin topirea în vid a prealiajelor Ti-Mo. Compoziţia şi structura acestora sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

COMPOZIŢIA ŞI STRUCTURA MATERIALELOR METALICE

Metal, Aliaj	% greutate						Structura
	Mo	O	N	Fe	Al	Ti	
Ti	-	0,056	0,045	0,095	2,05	rest	-
Ti-15Mo	15,34	0,140	0,008	0,120	0,05	rest	α+β
Ti-32Mo	32,10	0,160	0,015	0,160	0,05	rest	β
Ti-10Al-10Mo	11,20	0,086	0,006	0,100	9,36	rest	α+β
Ti-5Al-15Mo	14,05	0,130	0,010	0,100	4,65	rest	α+β

Caracteristicile mecanice ale materialelor examinate, incluse în tabelul 2, atestă compatibilitatea biometalică a acestora [2]

Tabelul 2

CARACTERISTICILE MECANICE ALE Ti ŞI ALE ALIAJELOR DE Ti FORJATE ŞI RECOAPTE

Metal,aliaj	σ (dN/mm^2)	$\sigma_{r(0,2)}$ (dN/mm^2)	ε (%)
Ti	$35 \cdot 10^2$	$19.5 \cdot 10^2$	22
Ti-15Mo	$88 \cdot 10^2$	$80 \cdot 10^2$	18
Ti-32Mo	$100 \cdot 10^2$	$92 \cdot 10^2$	15
Ti-10Al-10Mo	$98 \cdot 10^2$	$90 \cdot 10^2$	14
Ti-5Al-15Mo	$110 \cdot 10^2$	$96 \cdot 10^2$	12

Partea experimentală

Observaţiile experimentale au fost efectuate pe electrozi cilindrici (elaboraţi din bară metalică de metal sau aliaj turnat şi forjat), în soluţii stagnante, termostatate la 37±1°C.

Evaluarea efectelor alierii şi a susceptibilităţii la coroziune localizată (de tip crevasă) s-a efectuat

prin raportarea la baza de aliere şi respectiv modificarea acidităţii şi/sau gradului de aerare a mediului.

Rezultatele obţinute provin exclusiv din teste electrochimice prin care s-au urmărit valorile: potenţialul de coroziune (E_{cor}), variaţia în timp a curentului de dizolvare în stare pasivă (i_p - t) la potenţial controlat, + 0,8V/esc, curbele anodice *E-i* pe intervalul E_{cor} + 4,5V şi gradienţii ΔE_{cor}, respectiv Δi_p rezultaţi din modificarea condiţiilor de mediu (concentraţia oxigenului, *p*H - la limitele intervalului de lucru).

Parametrii electrochimici s-au măsurat folosind o celulă de polarizare clasică, unicompartimentată, în care electrodul de lucru poziţionat central a avut dispus în jurul său un fir de Pt (Φ=3mm) ca electrod auxiliar. Potenţialele s-au raportat la electrodul saturat de calomel, conectat la celulă prin intermediul unei capilare Luggin. Celula termostatată la exterior a avut posibilităţi de control permanent al temperaturii şi intrare/ieşire gaz pentru deaerare.

Anterior expunerii, electrozii metalici au fost şlefuiţi cu hârtie metalografică, degresaţi, decapaţi în amestec fluoro-nitric (cf.ASTM B600-74), spălaţi cu apă de canal, apă distilată şi uscaţi. Imersarea lor în soluţiile de lucru s-a efectuat după pregătirea acesteia prin termostatare la 37°C cu/fără deaerare.

Soluţiile s-au preparat din reactivi chimic puri şi apă bidistilată. Pentru a evita modificarea *p*H-ului (prin fermentaţie) s-a lucrat cu electroliţi proaspeţi, conservaţi la rece, fără turbulenţă.

Indepărtarea oxigenului dizolvat s-a realizat prin barbotare, timp de 5 - 6h (per 250 ml soluţie) de argon purificat.

Echipamentul de măsurare a inclus: potenţiostat Tacqussel tip PRT 401X, înregistrator XY - t tip Sefram, milivoltmetru cu compensare, de impedanţă mare, tip Tacqussel.

Rezultate si discuţii

Dependenţe E_{cor} - pH

Variaţiile potenţialelor de coroziune în funcţie de *p*H-ul soluţiei Ringer aerate, după 2h contact, sunt ilustrate în figura 1.

Se observă că pe întreg intervalul de *p*H examinat:

- după primele ore de expunere, comportarea aliajelor este controlată de cea a bazei de aliere;
- alierea Ti cu Al şi Mo conduce la înnobilarea E_{cor}, reactivitatea suprafeţelor in mediu reducându-se în ordinea:

$$Ti > Ti\text{-}10Al\text{-}10Mo > Ti\text{-}5Al\text{-}15Mo > Ti\text{-}15Mo > Ti\text{-}32Mo$$

- panta medie a dreptelor E_{cor} - *p*H calculată prin regresie liniară este de 36mV/unit. *p*H;
- valorile E_{cor} indică efectul benefic al alierii cu Mo, influenţa redusă a structurii materialului (α+β; β) precum şi un anumit grad de neuniformitate compoziţională a aliajelor şi a stării suprafeţei, reflectate în dispersia valorilor E_{cor}

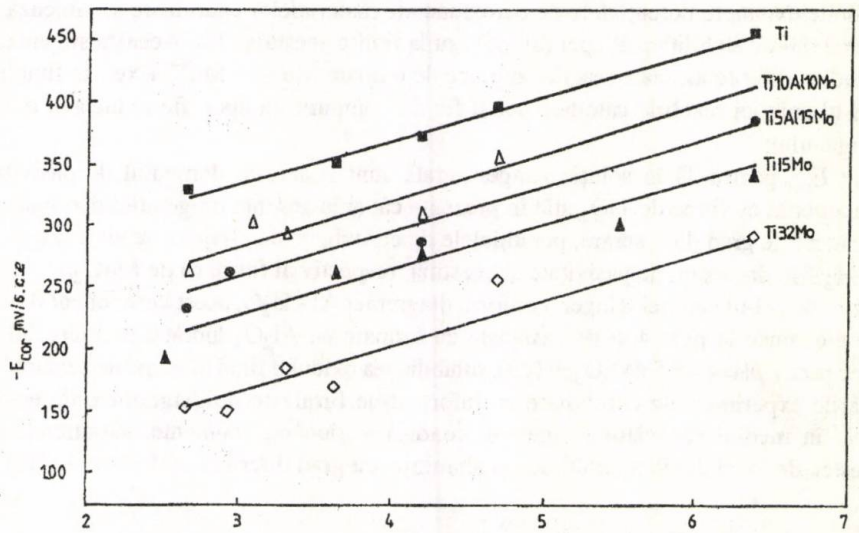


Fig. 1. Dependenţa potenţialelor de coroziune de *p*H-ul soluţiei Ringer aerate, după 2 h de expunere

Tabelul 3

VALORILE E_{cor} ȘI ΔE_{cor} INDUSE PRIN MODIFICAREA GRADULUI DE AERARE PENTRU LIMITELE INTERVALULUI DE *p*H AL SOLUȚIEI RINGER

Metal, Aliaj	E_{cor} (mV/esc)			ΔE_{cor}(pH)=	$\Delta E_{cor}(O_2)$=	ΔE_{cor}(pH,O_2)=
	pH=2,67* aerat	pH=2,67** deaerat	pH=6,38* aerat	$E^{2,67}_{cor,a} - E^{6,38}_{cor,a}$	$E^{2,67}_{cor,a} - E^{2,67}_{cor,d}$	$E^{6,38}_{cor,a} - E^{2,67}_{cor,d}$
Ti	-320	-554	-450	130	234	104
Ti-10Al-10Mo	-250	-469	-410	160	219	59
Ti-5Al-15Mo	-240	-439	-375	135	199	64
Ti-15Mo	-220	-400	-340	120	180	60
Ti-32Mo	-150	-360	-300	150	210	60

* valori cf. figura 1; ** valori măsurate; $E_{cor,a}$; $E_{cor,d}$ - potențiale evaluate în medii aerate și deaerate

Dependențele E_{cor} - *p*H prezentate în figura 1 avertizează asupra posibilității de formare a unor pile locale între zone ale suprafeței cu același grad de aerare, dar expuse unei modificări de *p*H (ca urmare a hidrolizei unor produși discreți de coroziune), gradientul de potențial $\Delta E_{cor}(O_2)$ putând deveni un factor generator de localizare a atacului corosiv.

In condițiile coroziunii cu restricție a transportului de masă, pe lângă căderea de tensiune $\Delta E_{cor}(O_2)$, mai trebuie considerate și mărimile ΔE_{cor}(*p*H), respectiv ΔE_{cor}(p*H*,O_2) specifice inițierii și funcționării coroziunii în crevasă.

Pentru evaluarea acestora, s-au efectuat măsurători ale potențialelor de coroziune în soluție Ringer deaerată cu *p*H = 2,67. Valorile E_{cor} înregistrate sunt incluse în tabelul 3, gradienții ΔE_{cor} fiind evaluați în raport cu soluția fiziologică Ringer cu *p*H aproximativ neutru și grad normal de aerare.

Datele prezentate în tabelul 3 relevă că:

- atât diferența în conținutul de oxigen al soluției Ringer, cît și cea de *p*H conduc la valori semnificative ale gradienților de potențial $\Delta E_{cor}(O_2)$ și ΔE_{cor}(pH);
- consumul de oxigen din mediul electrolitic (deaerarea) determinând activări ale potențialului de coroziune în soluție acidă de *p*H=2,67, atenuează semnificativ căderile de tensiune dintre suprafețele expuse mediului mai activ deaerat și cel aproximativ neutru conținând oxigen dizolvat.

O asemenea situație este specifică atacului în crevasă. Se observă că aliajele au o comportare asemănătoare, valorile ΔE_{cor}(*p*H,O_2) fiind practic identice (~60mV).

Pentru a aprecia în ce măsură gradienții de potențial consumați pot determina modificarea și intensificarea atacului corosiv s-a apelat la diagramele de echilibru electrochimic *p*H-potențial (Pourbaix).

Poziționând valorile E_{cor} pe diagramele corespunzătoare ale sistemelor Ti - H_2O [13], Al - H_2O [14] și Mo - H_2O [15] se constată că:

- după 2h de expunere potențialele de coroziune ale materialelor examinate se situează pe cele trei diagrame în domeniul de stabilitate al apei (aliaje) sau la limita acestuia (Ti). Aceasta sugerează existența unor reacții catodice diferite asociate reacției anodice de oxidare $Me \longrightarrow Me^{x+} + xe^-$. În funcție de gradul de aerare și *p*H-ul soluției reacțiile catodice pot fi fie descompunerea apei, fie reducerea oxigenului, fie reducerea hidrogenului;
- valorile E_{cor} pentru Ti în soluție Ringer aerată sunt situate în domeniul de pasivitate, în care suprafața este acoperită cu filme de TiO_2 atât în prezența cât și în absența oxigenului dizolvat;
- independent de gradul de aerare, potențialele de coroziune ale aliajelor se situează pe diagramele Pourbaix Mo - H_2O în domeniul de pasivitate al acestuia, respectiv al formării de MoO_2;
- în funcție de *p*H-ul soluției Ringer, conform diagramei Al - H_2O, acest component de aliere se află în domeniul de coroziune la pH< 4 și de pasivitate cu formare de Al_2O_3 hidratat în intervalul *p*H=4 - 6,5 ($Al_2O_3.H_2O$), respectiv *p*H=4 - 8,5 ($Al_2O_3.3H_2O$), solubilitatea oxidului fiind puternic dependentă de *p*H.

Constatările experimentale coroborate cu informațiile furnizate de diagramele de echilibru E-*p*H indică faptul că: în mediul reducător Ringer, în condiții staționare, stagnante, suprafețele metalice se acoperă cu amestec de oxizi de titan, molibden și aluminiu, cu grad diferit de hidratare, a căror solubilitate depinde de *p*H.

Dependențe i_p - timp

Pentru a stabili în ce măsură gradienții de potențial ΔE_{cor} favorizează inițierea și funcționarea unor

pile locale de coroziune între diferitele fracțiuni ale suprafeței implantului, s-a procedat la completarea datelor prin examinarea comportării anodice pentru aceleași variabile ale mediului.

In acest scop s-au analizat curbele de polarizare anodică și s-au urmărit dependențele i_p - timp (i_p = densitatea curentului de dizolvare în stare pasivă) la potențial controlat.

Curbele E - i, înscrise în trepte de 100mV la interval de 2 min, după 2 h expunere în mediu, au indicat capacitatea de autopasivare a tuturor materialelor metalice, pe întregul interval de pH. Dacă pentru baza de aliere s-a constatat existența unui palier redus de transpasivitate la $E_{apl} > 2,5$ V datorat oxidării $Ti^{4+} \longrightarrow Ti^{6+}$, acesta nu s-a manifestat la nici unul dintre aliaje.

Acest răspuns poate fi explicat prin conductivitatea electronică redusă a stratului pasiv, care nu permite desfășurarea reacției de reducere a oxigenului.

Stabilitatea remarcabilă a curenților de dizolvare în stare pasivă a permis să se asimileze valoarea curentului de coroziune (i_{cor} corespunzător la E_{cor}) cu cel al curentului pasiv (i_p) la oricare potențial situat în domeniul de pasivitate.

Cum în perioada de preimersie toate materialele au prezentat pozitivări în timp ale E_{cor}, s-a apreciat că evaluarea lui i_p la potențiale mai nobile decît E_{cor} se apropie mai mult de răspunsul suprafețelor la expuneri pe termen lung.

Pe baza acestor considerente, valorile i_p s-au înregistrat prin polarizare la +800 m V/esc, urmărindu-se dependențele i_p - timp. Practic, electrozii au fost preimersați pentru 2h și apoi polarizați la +800mV, înregistrându-se evoluțiile i_p pentru același interval de timp. S-a constatat că densitatea curentului de dizolvare în stare pasivă se reduce substanțial în primele 30 min. de polarizare și mult mai lent în continuare.

Datele prezentate grafic și în tabele reprezintă valorile atinse după 2 h polarizare.

Figurile 2a și 2b redau dependențele $\log i_p$ - pH în soluție Ringer aerată.

Graficele prezentate indică:

- apariția unor diferențe de comportare între materialele studiate; astfel, Ti și aliajele binare Ti-Mo manifestă o discontinuitate în răspunsul la modificarea de pH. Dacă pe intervalul 2,67 - 4,7 se constată o descreștere a Δi_p/unit. de pH de 0,035 μA/cm^2 la Ti, 0,090 μA/cm^2 la Ti-32Mo si 0,115 μA/cm^2 la Ti-15Mo, pe intervalul pH=4,7 - 6,38 mărimile se înscriu pe un palier. Aliajele ternare conținând Al, au valori i_p cuprinse între cele ale titanului și aliajului Ti-32 Mo, acestea fiind permanent descrescătoare cu o rată Δi_p/unit. de pH egală cu 0,050μA/cm^2.

Apelând la diagramele Pourbaix, această comportare diferită poate fi atribuită:

- unor reacții secundare ca oxidarea $Ti^{3+} \longrightarrow Ti^{4+}$
- participării Mo (la pH < 4,7) la procesele de suprafață prin oxidarea sa la diferite trepte de valență (Mo^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{6+});
- variației solubilității stratului pasiv (constituit din amestec de oxizi), în funcție de pH.

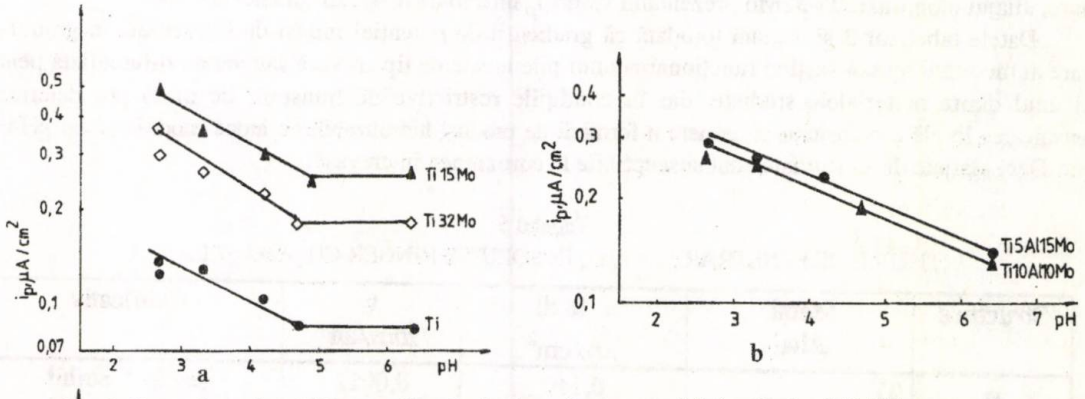


Fig. 2. Dependența densității curenților de dizolvare în stare pasivă de pH-ul soluției Ringer aerate, după 2 h polarizare la +800 mV/esc:
a) Ti, Ti-15Mo; Ti-32Mo; b) Ti-10Al-10Mo; Ti-5Al-15Mo

Tabelul 4

VALORILE i_p ȘI Δi_p INDUSE DE MODIFICAREA GRADULUI DE AERARE LA VALORILE LIMITĂ DE *p*H ALE SOLUȚIEI RINGER

Metal, Aliaj	i_p ($\mu A/cm^2$)			Δi_p (pH)= $i_{p,a}^{2,67} - i_{p,a}^{6,38}$	Δi_p (pH,O_2)= $i_{p,d}^{2,67} - i_{p,e}^{6,38}$
	pH=2,67* aerat	pH=2,67** deaerat	pH=6,38* aerat		
Ti	0,140	0,140	0,082	0,058	0,058
Ti-10Al-10Mo	0,295	0,318	0,130	0,165	0,165
Ti-5Al-15Mo	0,310	0,330	0,140	0,170	0,190
Ti-15Mo	0,460	0,440	0,260	0,200	0,180
Ti-32Mo	0,350	0,357	0,180	0,170	0,170

* valori provenite din figura 2a și 2b; ** valori măsurate după 2h de polarizare la +800 mV; $i_{p,a}$, $i_{p,d}$ = densitățile curentului de dizolvare în stare pasivă evaluate în mediu aerat și deaerat

Procedând la o analiză comparativă a valorilor i_p și evaluând gradienții de curent Δi_p(*p*H) și $\Delta i_p(O_2)$ pentru extremele intervalului de *p*H și a gradului de aerare, se constată (conform tabelului 4) că:

- deaerarea soluției de *p*H=2,67 nu aduce modificări semnificative în mărimea curentului i_p, ceea ce dovedește că procesul global de coroziune se află sub control anodic, adică al calității filmului de suprafață; diferențele minore între valorile $i_{p,a}$ și $i_{p,d}$ se situează în limitele erorilor de măsurare și apreciere a suprafeței; aportul compoziției filmului pasiv este relevat prin valorile mai ridicate ale i_p pentru aliaje comparitiv cu baza de aliere;
- mărimile Δi(*p*H) foarte apropiate de cele ale Δi(*p*H,O_2) indică pe de altă parte că un alt parametru decisiv în stabilirea vitezei de dizolvare este *p*H-ul mediului, conținutul în oxigen dizolvat fiind practic nul;
- calitatea filmului pasiv format pe Ti este superioară celei corespunzătoare aliajelor sale cu Mo, cu/fără adaos de Al.

Convertind curenții medii de dizolvare în unități de penetrare (factor de conversie 1$\mu A/cm^2$=0,0084mm/an), pentru condiția cea mai severă de mediu (pH=2,67) se obțin valorile din tabelul 5 care încadrează toate materialele examinate în categoria "perfect stabil".

Analiza evoluțiilor i_p - timp prezentate, coroborată cu diagramele de echilibru *p*H-potențial susțin aprecierea că în primele ore de contact cu fluidul fiziologic viteza de dizolvare a titanului este inferioară celei a aliajelor ca rezultat al diferențelor în compoziția filmului de suprafață și a stabilității acestuia în raport cu *p*H-ul mediului. In cazul aliajelor ternare este de presupus că stratul pasiv este compus dintr-un amestec de oxizi de titan și Al_2O_3, cu grad variabil de hidratare, a cărui solubilitate este controlată de *p*H.

Polarizarea la +800mV poate determina implicarea molibdenului în procesele de la interfață prin formarea de $HMoO_4^-$ ce penetrează stratul de oxizi și conduce la acidifiere locală. Aceasta poate explica valorile mai crescute ale i_p pe tot intervalul de *p*H studiat. Factorul structural apare a interveni la aliajele binare, aliajul monofazic Ti-32Mo prezentând valori i_p inferioare aliajului bifazic Ti-15Mo.

Datele tabelelor 3 și 4 arată totodată că gradienții de potențial induși de diferențele în gradul de aerare al mediului nu pot susține funcționarea unor pile locale de tip crevasă sau aerare diferențiată pentru nici unul dintre materialele studiate, dar în condițiile restrictive de transport de masă pot determina intensificarea locală a coroziunii ca urmare a formării de produși hidrolizabili ce induc modificări ale *p*H-ului local. Deci aliajele de Ti studiate sunt susceptibile la coroziunea în crevasă.

Tabelul 5

VITEZELE DE PENETRARE (mm/an) ÎN SOLUȚIE RINGER CU *p*H=2,67 LA 37°C

Structura	Metal, Aliaj	i_p (a,d) $\mu A/cm^2$	v mm/an	Calificativ
α	Ti	0,140	0,0012	perfect stabil
α+β	Ti-10Al-10Mo	0,306	0,0026	perfect stabil
α+β	Ti-5Al-15Mo	0,320	0,0027	perfect stabil
α+β	Ti-15Mo	0,450	0,0038	perfect stabil
β	Ti-32Mo	0,353	0,0030	perfect stabil

Concluzii

Studiul comparativ al titanului, aliajelor binare Ti-Mo şi ternare Ti-Al-Mo în soluţie Ringer stagnantă cu pH ∈ 2,68 - 6,36 la temperatura de 37°C indică că după primele ore de contact cu mediul, metalele se autopasivează, potenţialele de coroziune şi vitezele de dizolvare prin stratul pasiv fiind controlate de compoziţia, gradul de hidratare şi solubilitate. Parametrul mediului, determinant în stabilirea vitezei de dizolvare este aciditatea.

Gradienţii de potenţial ce pot rezulta în urma instalării unor diferenţe în gradul de aerare între fracţiunile discrete ale suprafeţei ($\Delta E_{cor}(O_2)$) nu pot susţine funcţionarea unor pile locale de coroziune de tip aerare diferenţiată, dar pot antrena intensificarea locală a coroziunii ca urmare a modificării *p*H-ului.

Stabilitatea în mediu fiziologic, asimilat cu soluţia Ringer, se reduce în ordinea:

Ti > Ti-10Al-10Mo > Ti-5Al-15Mo >Ti-32Mo > Ti-15Mo

în cazul aliajelor binare intervenind şi factorul structural (aliajul monofazic superior celui bifazic).

Bibliografie

1. WILLIAMS,D.F.,Annual Review of Material Science,**6**, 1976, p. 237
2. TÜMMLER, H.P. şi THULL, R., Proc. 5th International Conf. on Titanium Corrosion ,Munich.Germasia, sept.1984, Ed.G.L,tjering,U.Zwicker,W.Bunk, **2**, p. 1335
3. STEINEMANN,S.G. şi PERRER,S.M., Proc. 5th International Conf. on Titanium Corrosion,Munich Germania, sept.1984, Ed.G.Lütjering,U. Zwicker,W. Bunk, **2**, p.1327
4. MULLER,H.J. şi GREENER,E.H., J.Biomed.Mat.Res.,**4**, 1970, p.29
5. SURY,P., Corrosion Sci., **17**, 1977, p.155.
6. CAHOON,J.R.,BANDYPADHYA,R. şi TENNESE,L., J.Biomed.Mat.Res.,**9**, 1975, p.259
7. BOROWY, K.H. şi KROMER, K.H.,J. Biomed.Mat.Res., **3**, 1969, p.1381
8. VAN NOORT,R.,J.Mat.Sci.,**22**, 1987,p.3801.
9. STEINEMANN,S.G.,J.Mat.Sci.,**3**, 1971,p.1373.
10. FUSAYAMA,T.,KATAYORI,T. şi NOMOTO,S.,J.Dent.Res.,**42**,1963,p.1183
11. HOAR,T.P. şi MEARS,D.C.,Proc.R.Soc.,**A294**,1966,p.486
12. ARAGON,P.J.şi HULBERT,S.F.,J.Biomed.Mat.Res.,**6**,1972,p.155
13. POURBAIX,M., Atlas d'equilibres electrochimiques,Ed.Gauthier-Villars, 1963, p.217, 218.
14. POURBAIX,M., Atlas d'equilibres electrochimiques,Ed.Gauthier-Villars, 1963, p.171
15. POURBAIX,M., Atlas d'equilibres electrochimiques,Ed.Gauthier-Villars, 1963, p.175

Intrat în redacţie: 21 X 1996

BIOTEHNOLOGIE

Procese metilante - VII

C.Z.: 577.1

This paper presents the most important directions of the C_1 fragments metabolism. The planetary and the cosmic roles of the C_1 fragments, as well as their metabolic positions for the whole existence of the biosphere are presented. The most important kinds of methylative processes, in their closed relation with the fundamental ones, such as the photosynthesis and methanogenesis are briefly presented. This last process is considered a methylative process of the proton. The linkage between the C_1 and the C_2 biochemistry, considered as the first step of the binary metabolism (C,H) is also discussed.

Importanța proceselor metilante pentru sinteza moleculelor organice, care alcătuiesc structura materială (dar nu numai pe aceasta) a materiei constitutive a biosistemelor, este dincolo de orice discuție.

Într-un plan ceva mai general, acela al discuției importanței elementelor constitutive ale metabolismului binar (C,H) perspectiva considerării celor două elemente după regulile generale ale formării diferitelor clase de hidrocarburi, este desigur necesară însă nu și suficientă. Considerată exclusiv din acest punct de vedere problema nu ar putea conduce prea mult spre înțelegerea problemelor chimice specifice vieții. Din aceste considerente poate că ar fi utilă tratarea problemei proceselor metilante și dintr-un punct de vedere, să-i spunem radicalic, adică să judecăm în termenii existenței unei serii naturale a fragmentelor C_1, C_2, C_3 etc. Poate că în acest fel am putea surprinde unele relații ceva mai subtile dintre diferitele sisteme de sinteză organică în sistemele vii. Acest fel de a privi lucrurile nu poate fi identificat strict doar cu procesul analizei chimiei (biochimiei) radicalilor metil, etil, propil etc. Este poate cu mult mai interesantă calea stabilirii corelațiilor între aceste grupe de metabolisme. Totuși dacă se va considera acest punct de vedere minim, al principiului seriei alchilice, va trebui să se aibă în vedere o regulă generală a seriilor naturale, care privește proprietățile termenilor componenți.

În temeiul acestei reguli, pe care noi o numim regula identității termenilor, primul termen are întotdeauna un grad cu totul special de reprezentativitate pentru proprietățile seriei. Acest lucru este rezultatul natural al faptului că în majoritatea seriilor naturale (ca să evităm formularea imprudentă de totalitatea seriilor naturale) primul termen, datorită structurii sale materiale foarte condensate, concentrează toate proprietățile seriei într-un spațiu material atât de mic, încât asocierea lor cu o anumită zonă a acestui spațiu este destul de greu de depistat. În multe situații au loc chiar suprapuneri ale domeniilor de asociere ale unei proprietăți cu o anume structură materială, ceea ce face ca statutul acestor zone polifuncționale să îngreuneze foarte mult înțelegerea repartiției proprietăților seriei într-un spațiu material atât de limitat. Există chiar situații în care o proprietate, chiar fundamentală, să nu aibă ca asociat un spațiu permanent de manifestare a sa, ea ocupând același spațiu cu altă funcție căreia îi succede, sau pe care o precede în procesul manifestării sale. O asemenea complicație programatică (de fapt informațională) deși, urmând în manifestarea sa reguli foarte precise, face de multe ori dificilă recunoașterea promptă a modului de asociere a proprietății cu structura materială proprie. Faptul conduce la concluzia că, în cazul primului termen identificarea proprietăților reprezentative ale seriei și legarea lor de anume zone materiale este mai dificilă dar și că unele funcțiuni se manifestă, în timp ce altele au o anumită latență astfel încât, primul termen, deși conține toate proprietățile seriei, pe unele dintre acestea le conține doar "in nuce". Acest fapt prezintă în afara inconvenientului arătat anterior și un anumit avantaj. Este vorba despre faptul că în aceste condiții primul element arată felul în care anumite proprietăți derivă unele din altele, impunând cunoașterii noastre schemele naturale ale unor ierarhii și deci tabloul dinamic al formării progresive a proprietăților materiei prin derivare unele din altele, exploatarea acestui fapt constituind una dintre cele mai atractive căi ale cunoașterii fenomenelor materiale ale naturii.

În ceea ce privește această regulă a identității termenilor trebuie precizat faptul că aplicarea ei nu este de domeniul exclusiv al primului termen al unei serii, ea continuând să se aplice și celui de al doilea

termen, dar într-o măsură ceva mai unică, în urma relaxării materiale a acestuia.

Odată cu creşterea părţii materiale creşte implicit şi posibilitatea fizică a asocierii unei anumite proprietăţi cu o anumită structură materială. Întotdeauna pentru cel de-al doilea termen proprietăţile seriei se manifestă în mod mai evident decât în cazul primului termen, dar încă nu în modul deplin. Acest lucru se petrece abia în cazul celui de - al treilea termen, care este prin urmare, cel deplin reprezentativ pentru serie. În aceste condiţii, o atenţie specială va fi acordată metabolismelor fragmentelor C_1 şi C_2 cât şi legăturilor existente între aceste metabolisme. În ceea ce priveşte metabolismul fragmentelor C_1, sau aşa cum se spune în chimia organică, metabolismul atomilor de carbon nulari, trebuie să observăm că în natură numarul fragmentelor C_1 este destul de restrâns şi acestea sunt în majoritatea lor compuşi binari, fie oxigenaţi (CO,CO_2) fie hidrogenaţi (CH_4) şi mult mai rar ternari (CH_2O, HCOOH). Trebuie însă precizat faptul că, deşi puţini, aceşti compuşi sunt fundamentali pentru biosferă.

În ceea ce priveşte bioxidul de carbon (CO_2) este greu în prezent ca cineva să discute despre fotosinteză şi să omită acest compus. Asupra biochimiei metanului, ca şi a rolului său în economia biosferei pentru moment cel mai corect ar fi să se afirme că, pe cât de insificiente sunt cunoştinţele noastre asupra biochimiei metanului, tot pe atât de mare este importanţa acestuia pentru planeta noastră. Metanul exercitând ca şi bioxidul de carbon acel atât de preocupant efect de seră, se găseşte spre deosebire de bioxidul de carbon, în situaţia de a nu fi în cea mai mare cantitate în atmosferă, ci sub kilometrii de apă ai oceanului planetar. În ambele situaţii (atmosferic sau submarin) metanul se prezintă ca o posibilă cheie a unei catastrofe planetare căci efectul devastator al unei deflagraţii atmosferice (lesne iniţiabilă de o descărcare electrică în condiţii de concentraţie de explozie) şi-ar găsi măsura exactă numai în erupţia enormelor zăcăminte submarine de pe fundul oceanelor. Consecinţele devastatoare ale unor asemenea evenimente, lesne de imaginat, dau măsura importanţei cunoaşterii acestei chestiuni. În fine, formarea şi acumularea acestor cantităţi imense de CH_4 sunt fenomene care vorbesc suficient despre importanţa acestui compus, chiar dacă în prezent putem spune mai puţine lucruri despre mecanismele evoluţiei lor. În fine, dar nu în ultimul rând (sub aspectul importanţei sale), trebuie considerată aldehida formică derivatul ternar aflat între CH_4 şi CO_2 exact la jumătatea drumului, din punctul de vedere al fenomenelor oxido-reducătoare (de altfel disproporţionarea a doi moli de aldehidă formică va duce la un mol de metan şi un mol de bioxid de carbon).

Deosebit de importantă este aldehida formică din punctul de vedere al fenomenului de fotosinteză în decursul căruia bioxidul de carbon este redus la nivelul aldehidei formice, ai cărei polimeri (adică zaharurile) constituie rezultatul final al acestui fenomen de importanţă planetară. Totuşi, atunci când folosim termenul de "importanţă planetară" suntem pe cale de a săvârşi o greşeală prin omisiune, deoarece acest compus este dintre aceia despre care se poate spune că au în realitate o importanţă cosmică (în cel mai strict sens al acestui termen). Făcând această afirmaţie, care constituie totodată şi o aluzie la unii compuşi de tipul porfirinelor [1], trebuie să precizăm că aldehida formică este una dintre substanţele cele mai frecvente găsite în cosmos şi care este în mod special suspectată de a fi unul dintre precursorii sintezei prebiotice a unor biomolecule.

Trebuie să spunem că în sistemul nostru planetar (solar) o foarte mare abundenţă o manifestă şi metanul. Şi acest fenomen în condiţiile în care, în respectiva situaţie până în prezent, încă nu se pune problema existentei vieţii. Punând acest fapt în faţa realităţii că metanul are o asemenea abundenţă pe pământ, concluzia care se impune este că rolul său este extrem de important şi că înţelegerea începuturilor vieţii trece şi prin înţelegerea sa. În linii mari relaţiile dintre cele trei molecule este redată schematic în figura 1.

Aşa cum se poate observa în figura 1 între cele trei molecule (CH_4, CH_2O, CO_2) există un număr de conexiuni. Astfel, trecerea de la metan la bioxidul de carbon se face prin procesul natural al combustiei, fapt care angajează participarea oxigenului şi duce la formarea apei. Reducerea bioxidului de carbon, prin procesul fotosintezei, produce o mobilizare absolut inversă a celor două molecule (H_2O şi O_2), în sensul că procesul fotosintezei produce O_2 (adică invers faţă de procesul combustiei care consumă O_2) şi consumă apă (în timp ce combustia produce apă). Pe baza acestei simetrii se poate spune că procesul fotosintezei este din punct de vedere fizic şi chimic, o anticombustie, adică o combustie inversată. Iată deci un paradox slujit de fragmentele C_1: focul solar (prin readiţia utilizată de plante) şterge urmările focului terestru (combustia propriu-zisă). În fine, cea de a treia moleculă, CH_2O, de fapt cel mai simplu hidrat de carbon, în sensul strict (compoziţional) al cuvântului şi totodată cel de al treilea termen al ciclului, se formează din procesul reducerii fotosintetice a bioxidului de carbon până la jumătatea drumului (dintre CO_2 şi CH_4).

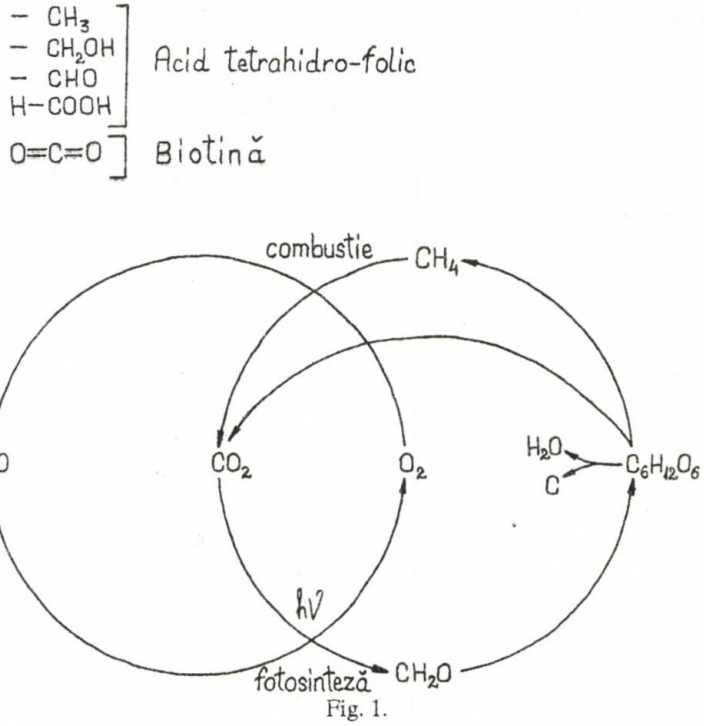


Fig. 1.

Această moleculă constituie poate elementul cel mai important al acestui ciclu. Reducerea CO_2 numai până la acest nivel, constituie un element de cea mai mare importanță pentru evoluția vieții pe pământ. Poate că acesta este și sensul existentei în cosmos a moleculelor de CH_2O. Pornindu-se de la această moleculă (în forma sa liberă sau combinată) prin procese aldolice repetate, se poate ajunge la una dintre cele mai importante componente ale materiei vii în general și a materiei vegetale în special. Este vorba despre zaharuri sau hidrații de carbon, care poartă acest nume deoarece, la fel ca și CH_2O (care poate fi considerată monomerul lor) au același raport de 1/1 între atomul de carbon și molecula de apă. Trebuie deci subliniat faptul de o extremă importanță că CH_2O este compusul prin care se trece de la metabolismul C_1 la metabolismul compușilor carbonului în care se produce încatenarea unităților C_1. Trebuie însă făcută precizarea că această încatenare, pe calea sintezei zaharurilor, ajunge în mod frecvent la 5 sau 6 unități C_1 și mai rar la 8 sau 9 asemenea unități, gradele superioare de încatenare ținând însă de domeniul biochimiei unităților C_2. Așa cum se poate observa din figura 1 formarea zaharurilor face posibilă revenirea la cei doi compuși C_1 de bază, (CO_2 și CH_4) așa cum arătam în [2], însă, de asemenea, face posibilă și o altă manifestare chimică specifică a acestui raport structural ($C/H_2O=1/1$) și anume o reacție de disproporționare prin care oxigenul părăsește structura compusului prin asocierea sa cu elementul pentru care el are mai multă afinitate, adică hidrogenul, împreună cu care formează apa.

Acest proces, care altfel ar putea să pară o simplă curiozitate este unul deosebit de important deoarece la scara erelor geologice și cu prețul utilizării energiei geotermice, face ca acele numeroase fragmente C_1 reprezentate de CO_2 atmosferic să se agrege în structuri polimerice de carbon, a căror fixare în componența cărbunilor de pământ constituie nu numai una din speranțele economice ale omenirii (de altfel trecătoare ca tot ce este omenesc) dar în același timp și un mijloc natural de a limita creșterea foarte pronunțată a concentrației CO_2 atmosferic, prin care ar urma instalarea unui efect de seră devastator.

Considerând cele spuse până aici am putea conchide, în mod îndreptățit, că biochimia unităților C_1 are o importanță cosmică și planetară, pe care nu putem să nu o regăsim și în structura metabolismelor diverselor biosisteme. Așa cum vom vedea în continuare acestea (biosistemele) sunt la rândul lor nu doar fixatoare de unități C_1, dar în mare măsură și formatoare a unor fragmente, cum este cazul formării respiratorii a CO_2 sau a formării fermentative a CH_4.

Înainte de a face vreo referire în acest sens va trebui făcută o scurtă revenire la figura 1 în care sunt prezentate un număr de 5 fragmente C_1 (dintre care primele trei de natură radicalică). Așa cum este precizat în figura 1 primele patru, adică: $-CH_3$, $-CH_2-OH$, -CHO și HCOOH sunt fragmente care, în decursul proceselor enzimatice sunt manevrate prin intermediul unuia și aceluiași tip de substrat, în

principiu cunoscut ca acidul folic. Am spus în principiu deoarece în cadrul diferitelor circumstanțe metabolice intervin fie acidul folic, fie derivații săi hidrogenați (i.e. acizii dihidro- sau tetrahidro folic). Nu de puține ori în procesele metilative intervine și un alt cofactor, vitamina B_{12}, în a cărei structură grupele metilenice (evident, grefate) au o participare mai mult decât substanțială (s-ar putea spune, una de-a dreptul demonstrativă).

Cel de al cincilea fragemnt, adică CO_2 are însă în cadrul metabolismului un statut cu totul special exprimat prin folosirea unui cofactor cu totul separat. Este vorba despre biotină. Ceea ce este însă comun tuturor acestor cofactori care manevrează fragmentele C_1 este faptul că în mod fizic legarea fragmentului C_1 decurge fără excepție prin intermediul unui atom de azot de tip amoniacal, aflat de fiecare dată în structura organică adecvată. Ar fi de făcut aici remarca asupra faptului că în privința vitaminei B_{12} această concluzie trebuie considerată cu rezervele cuvenite unei ipoteze. Acest lucru este cu atât mai necesar cu cât mecanismul acțiunii cocatalitice a vitaminei B_{12} este încă departe de a fi fost stabilit.

O observație de natură generală ar fi aceea că metabolismul tuturor compușilor organici biogeni își are începutul în fragmentul C_1 (adică CO_2—> H_2) după cum și sfârșitul acestor compuși se produce tot prin revenirea la același fragment C_1 (adică prin respirație tot la CO_2), sau în unele cazuri la CH_4. Credem că cele de mai sus constituie o ilustrare suficientă a afirmației că fragemntele C_1 au o importanță fundamentală pentru toate sistemele vii. Și din acest punct de vedere este dincolo de orice îndoială faptul că procesele metilative trebuie privite ca începutul tuturor metabolismelor posibile ale compușilor binari (C, H), ternari (C, H, O) și mai apoi cuaternari (C, H, N, O).

Totuși, înainte de a face anumite considerații asupra proceselor metilative (considerații care se impun în această etapă a expunerii) este necesar să se mai facă anumite precizări asupra fermentației metanogene.

Pornindu-se de la faptul că fermentația metanogenă (considerată în ansamblul tuturor etapelor sale) este un proces degradativ, catabolic, ar fi corect ca ea să fie considerată în aceeași categorie cu procesele respiratorii, diferența fată de acestea fiind aceea că fermentația metanogenă fiind anaerobă produsul final în loc de a fi CO_2 va fi CH_4 (de fapt produșii finali sunt CO_2 și CH_4 spre deosebire de respirație unde produsul final este numai CO_2).

Este, de asemenea, intertesant faptul că acest proces fermentativ, în forma sa cea mai generală (în raport cu substraturile pe care se dezvoltă) este de o foarte mare extensie, în sensul că procesul poate debuta (și în majoritatea cazurilor așa se și întâmplă) în cadrul metabolismului cuaternar (C,H,N,O) după care trece în metabolismul ternar (C,H,O) acolo unde el, de regulă, converge spre un curs retroacetogeninic (reducând totul la molecula primordială a acestui metabolism CH_3-COOH), după care în ultima etapă acest proces ajunge strict în domeniul metabolismului binar căruia îi aparțin cei doi produși ultimi ai desfășurării sale (CO_2 și CH_4).

Asupra acestui ultim proces al fermentației metanogene (CH_3COOH —> CO_2+CH_4) este deosebit de important să se facă precizarea că el demonstrează legătura și succesiunea naturală în metabolismul binar al fragmentelor C_1 și C_2. De asemenea, trebuie spus că procesul metanogen fiind unul anaerobic el se poate cupla cu cel acetogeninic în virtutea posibilității acestuia de a fi și el considerat în același fel. În favoarea acestei idei pledează faptul că acetil-coenzima A, cofactorul metabolismului poliacetilic se formează în condițiile atmosferei primare de tip reducător în care CH_4, NH_3 etc. sunt elemente nelipsite. De altfel, așa cum arătam în [3] existența atomilor de oxigen determină doar formal apartenența compușilor care îi conțin, la metabolismul ternar, atomii în cauză nefiind constitutivi ci mai curând ei fiind un mijloc de amplificare dirijată a reactivității anumitor zone ale moleculelor care îi conțin. Revenind la chestiunea decarboxilării acidului acetic, proces care încheie fermentația metanogenă, cred că am putea considera acest proces ca fiind nici mai mult nici mai puțin decât un proces metilant, și anume un proces de metilare a protonului acidului acetic după această secvență de reacție:

$$CH_3 - COOH \text{ .....} CH_3\text{-}COO^- + H^+ \quad (1)$$

$$CH_3 - COO^- \text{ —> } CH_3^- + CO_2 \quad (2)$$

$$CH_3^- + H^+ \text{—>} CH_4 \quad (3)$$

Așa cum se poate constata procesul determinant al acestei transformări îl constituie scindarea anionului acetat. Procesul este irevesibil, printre altele chiar și numai pentru faptul că CO_2 gazos părăsește sistemul de reacție (faza lichidă). Ultima reacție ar putea fi de fapt una globală sau aparentă, carbanionul CH_3^- putând extrage un proton dintr-o moleculă de apă cu formarea consecutivă a unui anion hidroxil,

care, evident, va reface molecula de apă captând protonul rezultat la disocierea electrolitică a acidului acetic. Cheia funcționării acestei secvențe de reacții rămâne ecuația (2) la nivelul căreia ar trebui căutat elementul mobilizator. Cum ionul acetat nu suferă o asemenea descompunere în mediu apos în condiții normale, urmează că la acest nivel survine un proces enzimatic unde se produce un fenomen, care favorizează această descompunere. Dacă procesul decurge homolitic sau heterolitic (așa cum l-am prezentat) pentru moment, acest fapt este mai puțin important, el ținând de mecanism. Important rămâne fenomenul de principiu al descompunerii ionului acetat, fenomen care în mod curent nu are loc în mediul apos fără intervenția unei energii exterioare (cum ar fi de exemplu cea de la un electrod unde anionul acetat s-ar descărca devenind un radical liber care s-ar descompune în CO_2 și radicalul CH_3 care apoi ar mai sustrage un atom de H din solvent, adică din apă, determinând apariția radicalului OH, care mai apoi s-ar stabiliza în modurile cunoscute). În fine, pentru a da o imagine concretă a celor spuse până în prezent despre fragemntele C_1 și cofactorii care funcționează ca vectori ai lor în feluritele procese biochimice, în figura 2 redăm structurile unora dintre aceste combinații.

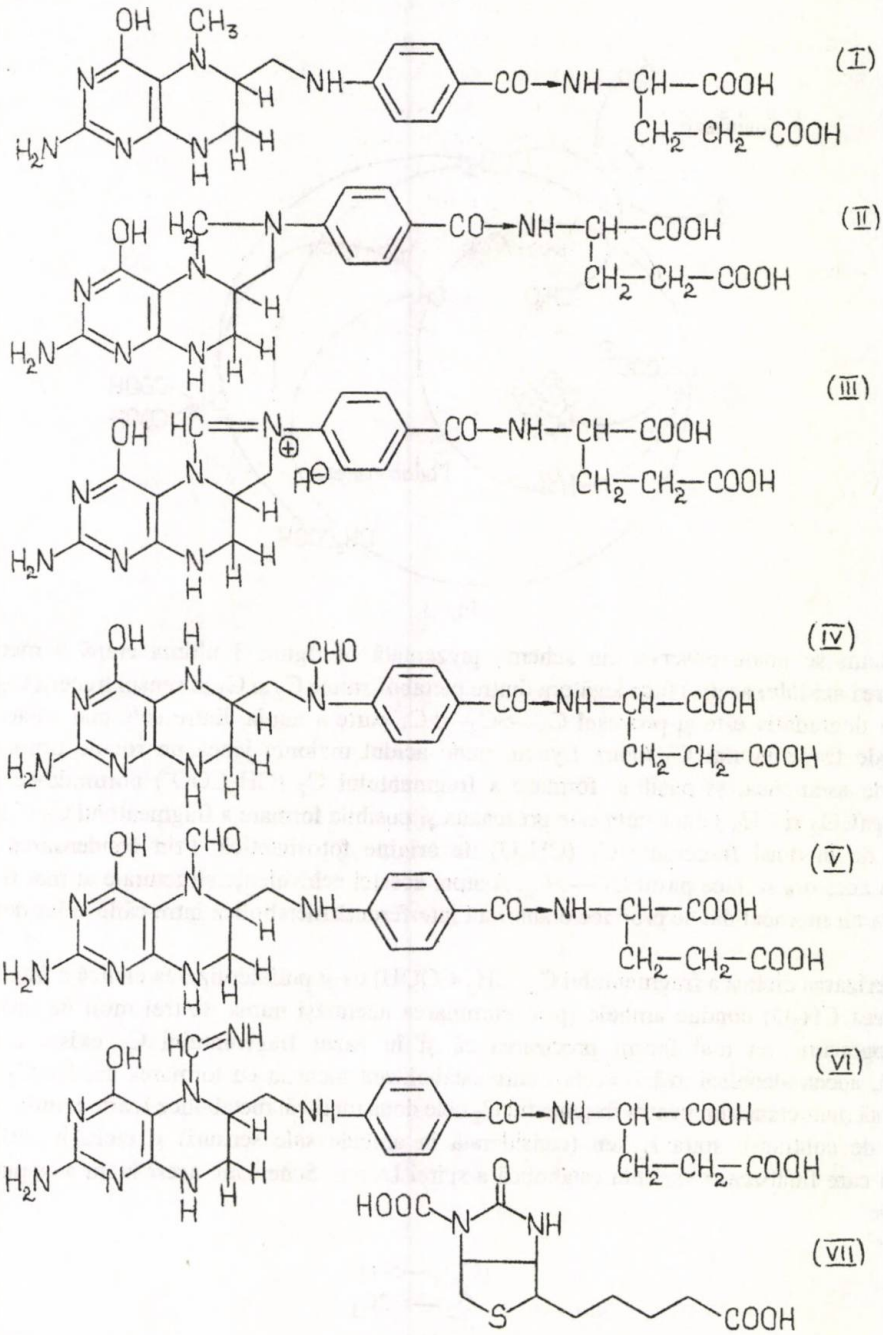
Compușii din figura 2 sunt în ordinea prezentării lor următorii: (I)-acidul N^5-metil-tetrahidrofolic; (II)-acidul N^5, N^{10}-metilen-tetrahidrofolic; (III)-acidul N^5, N^{10}-metenil-tetrahidrofolic; (IV)-acidul N^{10}-formil-tetrahidrofolic; (V)-acidul N^5-formil-tetrahidrofolic; (VI)-acidul N^5-formimino-tetrahidrofolic și (VII) - carboxi-biotina.

Așa cum am menționat deja în toți acești compuși fragmentul C_1 este legat de cel puțin un atom de azot (existând chiar și situația legării aceluiași fragment C_1 de doi atomi de azot ai cosubstratului). Credem chiar că punerea în paralel a compușilor (III) și (VI) ar putea conduce la unele concluzii utile. În fine, se constată că însăși structura acestui cofactor, în toate cele 6 ipostaze prezentate, conține în nucleul heteroaromatic un fragemnt C_1 amplasat între nu mai puțin de trei atomi de azot sugerând o structură guanidinică substituită. Desigur, dacă operațiunile de hidroliză vor fi împinse până la ultima lor limită respectivul atom de carbon nu va putea părăsi structura decât sub forma bioxidului de carbon. Nu mai puțin interesantă rămâne și modalitatea de legare a acidului p-amino-benzoic la structura pterinică, unde o punte metilenică leagă gruparea NH_2 a acestui bizar aminoacid aromatic. Înainte de a trece la prezentarea mai detaliată a legăturilor dintre metabolismele fragmentelor C_1 și C_2, care vor face obiectul figurii 3 ar fi potrivit să facem o scurtă trecere în revistă a rolurilor îndeplinite de gruparea $-CH_3$ în structurile organice așa cum au reieșit ele din cazurile discutate până în prezent în cadrul metabolismului ternar (C,H,O) și poate chiar să și anticipăm puțin și în legătură cu alte tipuri de metabolisme în cadrul cărora urmează să prezentăm aceste fenomene metilante.

Metilarea poate fi chinonizantă așa cum a fost ea prezentată în cazul compușilor sintetizați de feriga Aspidium unde asistăm la un fenomen propriu-zis de realizare a unei structuri de tip chinonic. Procesul însă poate fi și kriptochinonizant așa cum se întâmplă în cazul astacinei, unde structura chinonică urmează să fie formată prin eliminarea unei molecule de apă care hidratează una din legăturile duble ale sistemului chinonic. Procesul metilant poate avea însă și funcție polimerizantă atunci când fragmentul C_1 leagă două unități monomerice așa cum se întâmplă în cazurile vilangiinei, cosinelor și al compușilor polinucleari sintetizați de feriga Aspidium. Procesele metilante pot fi, de asemenea, începutul unor procese ciclizante în care structura ciclică se încheie tocmai pe seama unei unități C_1 introdusă inițial sub forma unei grupări metilice.

Deosebit de numeroase și variate sunt și funcțiile interdictive ale proceselor metilante. În acest sens pot fi citate metilările interdictive care elimină formarea prin disociere a unui ion H^+. Acesta este cazul formării esterilor metilici ai acizilor carboxilici sau al eterilor metilici ai structurilor endiolice.

În multe situații procesele metilante interzic formarea L_H (legături de hidrogen). Deosebit de frecvente sunt procesele metilante și metilenizante care interzic formarea structurilor ortochinonice, după cum, de asemenea, există numeroase procese metilante care interzic formarea sistemelor parachinonice. De asemenea, se cunosc și situații în care procesele metilante sunt interdictive formării sistemelor parachinometanice așa cum este cazul alternariolului. Trebuie însă înțeles faptul că toate aceste procese interdictive, precum și multe altele, asupra cărora nu mai insistăm, au totuși funcțiuni structurale de multe ori foarte vizibile. Asa de exemplu în cazul depsidelor, tridepsidelor și depsidonelor procesul metilativ este interdictiv elongației polimerice, el fiind prin urmare un mijloc de limitare a dezvoltării necontrolate a acestui fenomen, al carui sens îl și definește prin interzicerea dezvoltării sale la una din extremitățile lanțului polimer. De asemenea, este binecunoscut și a fost prezentat rolul proceselor metilante în blocarea



reversiei sintezei acetogēnınice a unor structuri policiclice. Tot atât de evident este rolul procesului metilenizant prin care se stabileşte structura flebiarubironei căreia îi este interzisă structura para-chinonică fiindu-i însă impusă tocmai structura orto-chinonică. Încă şi mai lipede apare rolul structural al proceselor metilative în cazul sintezei unor monomeri aşa cum se întâmplă în în situaţia formării acidului metil-orselic din acid orselic (tot pe calea unui proces metilativ). Uneori, procesele metabolice de evoluţie apar ca posibile tocmai prin utilizarea proceselor metilative. Acesta este cazul ligninelor ale căror grade de evoluţie au fost prezentate [4].

Putem spune despre fenomenele metilative că acestea ar putea fi clasificate în funcţie de tipurile de legătură cărora le dau naştere. Astfel pot fi metilări care formează legături C-C, C-O, C-N, C-S etc. Rolurile acestor procese metilative sunt dintre cele mai importante.

Reţinând aceste câteva roluri ale proceselor metilative fără a avea pretenţia de a fi procedat exhaustiv (căci nu acesta este scopul nostru pentru moment) vom încerca să trecem în revistă câteva aspecte legate de conexiunile metabolismelor fragmentelor C_1 şi C_2. Acestea se găsesc sintetizate în schema din figura 3.

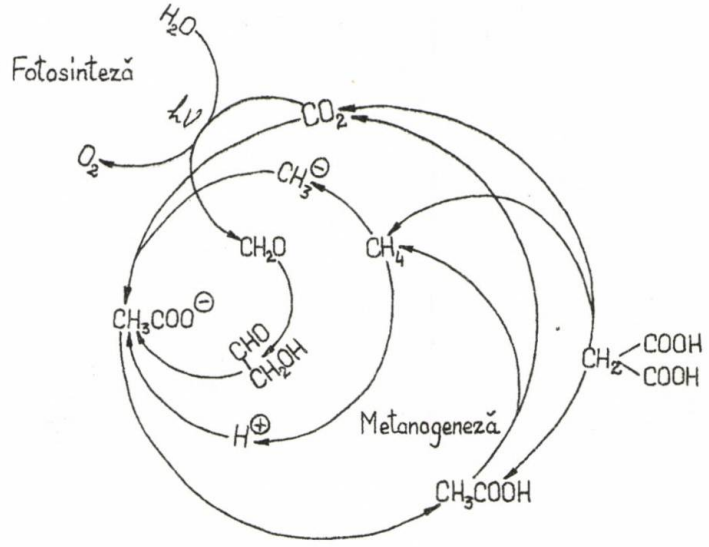


Fig. 3.

Asa cum se poate observa din schema prezentată în figura 3 ultima etapă a metanogenezei (decarboxilarea acidului acetic) face legătura dintre metabolismele C_2 și C_1 în sensul trecerii C_2—>C_1. Tot în acest sens degradativ este și procesul C_3—>C_2—>C_1 parte a unuia dintre cele mai caracteristice căi metabolice ale fragemntului C_2 (spira Lynen, unde acidul malonic joacă un rol de prim rang). Este prezentată, de asemenea, și posibila formare a fragmentului C_2 (CH_3COO^-) pornindu-se de la două fragemnte C_1 (CO_2 și CH_3^-) după cum este prezentată și posibila formare a fragmentului C_2 (CH_3-COOH) pornindu-se de la două fragemnte C_1 (CH_2O) de origine fotosintetică. Prin condensarea aldolică și izomerizarea acestora se face pasul C_1 —>C_2. Asupra acestei echivalențe structurale ar mai fi de adăugat și faptul că la un moment dat se produce o anumită interferență metabolică între căile celor două tipuri de fragmente.

Trimerizarea ciclică a fragmentului C_2 (CH_3-COOH) ca și polialdolizarea ciclică a fragemntului C_1 (hexamerizarea CH_2O) conduc ambele (prin eliminarea aceluiași număr de trei moli de apă) la același compus-floroglucina. Să mai facem precizarea că și în cazul fragemntului C_2 există o fermentație caracteristică, aceea alcoolică având același curs catabolizant încheiat cu formarea unității C_2 (CH_3-CH_2-OH). În fine să mai reamintim pentru fragmentul C_2 cele două mari căi metabolice foarte înrudite (deși având sensuri atât de contrare): spira Lynen (considerată în ambele sale sensuri) și ciclul Krebs al acizilor tricarboxilici care finalizează varianta catabolică a spirei Lynen. Schematic acest lucru s-ar putea exprima prin ecuațiile:

$$(C_2)_n \longrightarrow nC_2 \quad (1)$$

$$C_2 \longrightarrow 2C_1 \quad (2)$$

Ecuația (1) reprezentând scindarea unui acid gras în unitățile componente (acetat), iar ecuația (2) reprezentând procesul global al ciclului Krebs, adică: C_2 —> C_1.

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **43**, nr. 5-6, 1992, p. 305
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **38**, nr. 5, 1987, p. 437
1. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **47**, nr. 8, 1996, p. 391
1. ZAMFIR, M., Rev. Chim., (București), **45**, nr. 11, 1994, p. 1024

Documentare

CHIMIE FIZICĂ

Chinone şi hidroxichinone ca generatori şi dezactivatori ai oxigenului molecular Singlet. S-a evaluat rolul chinonelor şi hidroxichinonelor în sensibilizarea şi dezactivarea reacţiilor de fotooxigenare de tip II. În urma documentării sistematice din literatură, efectuată pentru prima dată, în articol se discută despre al doilea aspect. Compuşii chimici sunt buni generatori de $O_2(^1\Delta g)$ în solvenţi aprotici (cu excepţia derivaţilor de antrachinonă care au substituenţi în poziţiile adiacente grupelor carbonil). În acest caz iradierea are efect sensibilizator pentru coloranţi, benzochinone, antrachinone şi derivaţii hidroxilaţi, aceştia fiind totodată, buni dezactivatori ai $O_2(^1\Delta g)$. Viteza de dezactivare a oxigenului excitat este de ordinul 10^6-$10^7 M^{-1}s^{-1}$ dependentă de natura solventului utilizat. Mecanismul de dezactivare al $O_2(^1\Delta g)$ se face de către partea chinonică, neţinând seama de prezenţa substituenţilor nucleari potenţial activi. Mecanismul de dezactivare poate implica un intermediar de transfer de sarcină reversibil care transformă compusul chinonic într-un electrodonor.

GUTTIEREZ, I., BERTOLOTTI, S. G., BIASUTTI, M.A., SOLTERMANN, A.T. şi GARCIA, N.A., Can. J. Chem., **75**, nr. 4, 1997, p. 423

C.A. - C

CHIMIE ANORGANICĂ

Sinteza şi structura cristalului unui nou tip de dicitratoborat - dicitratoborat de stronţiu heptahidrat $Sr[(C_6H_6O_7)B(C_6H_6O_7)] \cdot 7H_2O$. S-a sintetizat un compus nou de tip dicitratoborat heptahidrat în care grupele carbonil terminale sunt parţial deprotonate. S-au preparat monocristale şi s-a determinat structura acestora cu difractometrul Syntex $P2_1$, radiată MoKα. Cristalele obţinute sunt instabile în aer. Formula chimică s-a determinat prin analiză cu raze X. Cristalele sunt monociclice cu a = 19,231 [7], b = 13,287 [5]. c = 18,847 [7]Å; y = 93,13 [3]Å; V = 4806,6 $Å^3$; z = 8; sp. gr. $C2_1$ / b; R_1 = 0,088. Structura cristalului este formată din cationi Sr^{2+} (coordinaţie 8) şi anioni complecşi de tip spiran $[(C_6H_6O_7)B(C_6H_6O_7)]^{2-}$. Cele două resturi de acid citric din anionul complex sunt diferite. Într-un ligand cele două grupe carboxil sunt protonate, pe când în cel de-al doilea ligand una din cele două grupe carboxil este ionizată, lungimea legăturii C-O este egală, în medie, cu 1,262 (15) Å. În alte grupe carboxil, terminalele C=O şi C-OH, lungimea legăturii diferă în medie: (C=O 1,201 (16); C-OH 1,325 (16) Å. S-au determinat experimental atomii de H coordinaţi. Raportul de ioni 1:1 în molecule confirmă similaritatea acestei structuri cu structura dicitratoboraţilor de metale alcaline univalente K,Rb,Cs. Toţi atomii de hidrogen activi (3) din complex împreună cu şapte molecule de apă (4 molecule de coordinare, 3 - apă de cristalizare) formează un sistem bogat şi complicat de legături de hidrogen în cristale.

ZVIEDRE, I., SCHWARTZ, J. şi FUNDAMENSKY, V., Latvijas Kimijas Zurnals, nr. 1, 1997, p. 74

C.A.-C.

CHIMIE ORGANICĂ

Lecitina - Proprietăţile sale chimice şi tehnologice. Partea I. Structură, surse şi caracteristici calitative ale lecitinei. Lecitina (fosfatidilcolina) face parte din clasa fosfolipidelor şi conţine glicerol, două molecule de acizi graşi, acid fosforic şi colină. Bazicitatea colinei este caracteristică tuturor compuşilor de amoniu cuaternar ca de exemplu, compuşii în care N are patru substituenţi organici. Amestecul de fosfolipide brute obţinute prin rafinarea uleiului de soia se utilizează pe scară largă ca emulgatori alimentari. El este cunoscut sub numele generic de lecitină din soia (1,1-3,2% lecitină). Acest produs conţine o varietate de fosfolipide şi nu este chiar o lecitină.

SEMIH O., Olaj. Szappan, Kozmetika, **46**, nr. 2, martie-aprilie 1997, p. 57

C.A.-C.

MEDICAMENTE ŞI COSMETICE

Studiul extractelor din pătrunjel (pentru cosmetice şi medicamente). Autorii afirmă că uleiul gras obţinut din seminţele de pătrunjel este un ulei aromatic, care conţine o varietate de compuşi ca acid petroselinic, apiol, umbeliferonă şi tocoferol. Conţinutul de ulei esenţial este mare în primele două fracţiuni. Acestea sunt uleiuri aromatice utilizate în scopuri alimentare dar nu pentru obţinerea de uleiuri esenţiale. Alte fracţiuni de uleiuri sunt formate din acizi graşi cu arome de uleiuri esenţiale. În primele 10, 12, 14 săptămâni ale perioadei de germinare are loc formarea primelor componente ca β-pinen, mircen limonen, şi felandren. Pentru prima biosinteză a compuşilor din uleiul esenţial şi apă pot apare miristicina şi apiolul.

OROSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

Uleiul esențial se formează în rădăcină. Uleiul gras se poate folosi cu succes în tratamentul medical, cosmetice medicale și ca adaos general în alimente ca ulei aromatic cu conținut de substanțe active biologic ca tocoferol (vitamina A). Din resturile rezultate de la extracția uleiului se poate obține umbeliferona.

THEN, M., SIMANDI, B., MAKOWSZKI, M., PERNECZKY, S., SZENTMIHÁLYI, K. și BOÉR, K., Olaj, Szapan, Koszmetika, **46**, nr. 1, 1997, ian.-feb., p.19

C.A. - C.

MANAGEMENT

Optimizarea structurilor de fabricație ale companiilor farmaceutice internaționale. Optimizarea amplasamentelor de producție:

O analiză atentă a strategiei și a reducerii costurilor potențiale s-a prezentat în partea I a acestui studiu (Drugs made in Germany, **39**, nr. 3, 1996 p. 71) unde s-a dezvăluit necesitatea acordării unei mai mare atenții acestui domeniu neglijat atât de mult. Cea mai importantă etapă pentru a îmbunătăți structurile producției este fluidizarea acesteia, care de cele mai multe ori este fragmentată. Totuși, pentru realizarea acestui scop, înainte de toate trebuie să se ia în considerare politica ieșirii pe piață. Articolul prezintă un concept pe care The Boston Consulting Group (BCG) l-a dezvoltat pentru optimizarea producției companiilor internaționale farmaceutice în complexul condițiilor de astăzi.

VRETOS, N. și HOFMANN, V., Grugs made in Germany, **40/141**, nr. 2, 1997, p. 43

C.A.-C

PROTECȚIA MEDIULUI

Chimia în protecția mediului. Opinia publică nu cunoaște, din păcate, angajamentul real al chimiei în protecția mediului. În articol se face o trecere în revistă a problemelor și a strategiei actuale de decontaminare și distrugere a poluanților, a tehnologiilor care se referă la tehnologiile pentru purificarea reziduurilor gazoase, lichide și solide, cât și a dezavantajelor și a limitărilor lor. Se menționează, de asemenea, în ce constă strategia pentru prevenirea poluării prin determinarea schimbărilor ierarhiei tuturor activităților pentru protecția mediului, elementul fundamental cu care începe orice producție curată.

ZIELISKI, S., Chemik, **50**, nr. 6, 1997, p. 161

C.A.-C

POLIMERI

Noi precursori pentru sinteza poliamidei. S-a studiat o nouă cale pentru sinteza poliamidelor $(AABB)_n$, care implică poliamidarea monoamidelor difuncționale. Procesul se bazează pe sinteza unui precursor de α-amino-ω-ester-monoamidă [AME-n,p] ușor utilizabil pentru a putea ca o diamină să reacționeze ca un dimetil-di-ester în masă la temperatură joasă, de preferat în prezența unui fenol. În aceste condiții, AME-n,p precipită cu randamente foarte mari (90-95%). Unul dintre cele mai mari avantaje ale AME-n,p este de a-și menține balanța stoichiometrică pentru alte poliamidări. În cazul cel mai important al sintezei poliamidei 6,6, se arată că precursorul relativ AME - 6,6 este ușor de obținut și, de asemenea, foarte stabil, chiar dacă este păstrat în aer la temperatura camerei timp de 50 de zile. Poliamidele -6,6 s-au obținut din AME - 6,6 (proaspăt preparat, sau după depozitare) la scară de laborator în aparatură din sticlă prin încălzire directă în vacuum (270°C) cu masa moleculară medie de aproximativ 20 000.

MADEC, P.-J., JOUFFRET, F. și MARECHALE, E., Polimery, **42**, nr. 6, 1997, p. 361

C.A. - C

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1997 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ȘI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

AZUR Company

PRODUCES AND SELLS:

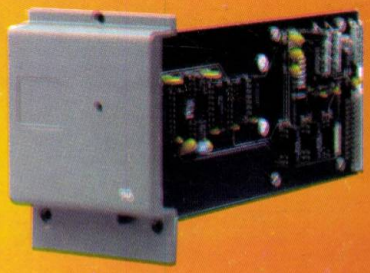
- synthetic resins
  - alkyd
  - melamine
  - indenes
  - carbamide
  - vinyl - acryl
- primers, dyes, enamels and lacquers
  - wood and metal
  - construction
  - furniture finishing: glassy, mat and silky
  - road markings
  - acryl-polyurethane types for cal metallic dyes
- Putties and thinners
- Soaps
- Glass fibre reinforced polyesters
- By cash payment discount will be granted

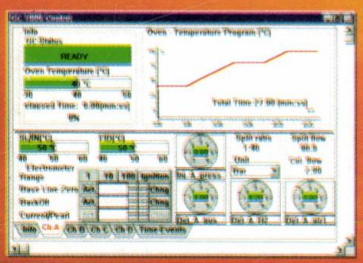
TIMIȘOARA

1-3, Constructorilor B-v.
1900, Timișoara, Romania
Phone: (004) 056/222139; 208250
Fax: (004) 056/222179
Telex: 71202

DANI GC 1000

gazcromatograf digital





Specificaţii:

termostatare coloană: -100–450 °C
control digital al presiunii
4 injectoare
4 detectori

Detectori:

FID, TCD
ECD, FPD
NPD, PID
etc.

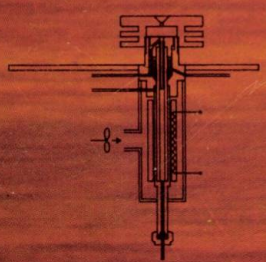
Control soft:

- control şi achiziţie date sub Windows

Versiune Stand Alone:

- stocare a 40 de metode analitice
- control digital a presiunii,

etc.



Injectoare:

On-column
Split/splitless
PTV
etc.

Autosamplere:

Head-Space
Lichide
Purge and trap
Tub desorbţie
etc.

CE ESTE NOU SUB SOARE?!
PREŢUL ATRACTIV...

Producător:
DANI
Strumentazione Analitica spa
Monza, Olaszország

Reprezentant:
ABL&E JASCO România S.R.L.
Str. Fîntînele 30, 3400 Cluj-Napoca • Tel./Fax: 064-187426
E-mail: ablerom@re.ro

E 1446
FF
8 000000 471444

CHIMINFORM DATA S.A.

Octombrie 1997, vol. 48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (10-11)-1997
ISSN 0034 - 7752

REVISTA DE CHIMIE

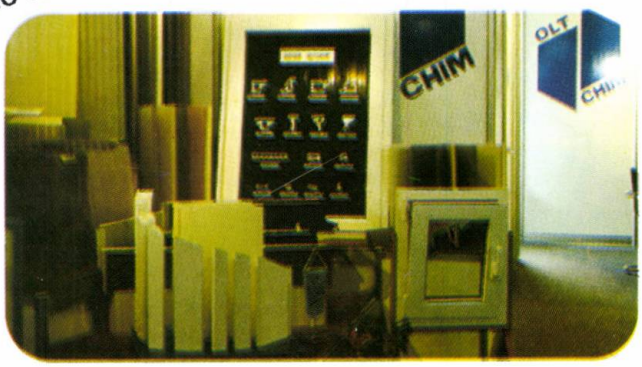
10-11 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING - MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii



OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ◆ România

august 1997
vol. 48, pag. 847-918
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (10-11) 847-918 (1997)
ISSN 0034-7752

10-11

COLEGIUL DE REDACŢIE:
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, NELIA MIHĂILĂ, MIHAI PARASCHIV, MARIUS PECULEA, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector);
MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

C. ANDREI şi G. MOISE	851-855	Utilizarea moleculelor model în studiul legăturilor de hidrogen. III. Polimeri aditivaţi cu agenţi de alunecare
CAROLINA HAGIU şi MARIA IVANICIUC	856-862	Determinarea factorului de accelerare în soluţii activate de carbonat de potasiu
D. CAŞCAVAL, C. ONISCU şi COCA CAŞCAVAL	863-866	Determinarea coeficienţilor de transfer de masă ai penicilinei G în procesul de scindare enzimatică la acid 6-aminopenicilanic
ANCA EMANDI, C. TĂRĂBĂŞANU-MIHĂILĂ, I. SEBE şi LIDIA PARUTA	867-871	Coloranţi azoici derivaţi ai 1-(2'benztiazolil)-3-metil-5-pirazolonă
G. MARCU şi VIOLETA IONESCU	872-877	Compoziţia filmelor de PbS depuse chimic
C. MIHAILCIUC, N. BONCIOCAT, LILIANA IVANOV şi TANŢA SPĂTARU	878-883	Sisteme electrochimice izoterme obţinute prin cuplarea în serie, în circuit închis, a unor interfeţe dintre două soluţii electrolitice nemiscibile. I. Energetica interfeţei dintre două soluţii electrolitice nemiscibile în circuit deschis
MIRELA GHEORGHIŞOR	884-887	Experimentări privind obţinerea telururii de plumb de uz optic
H.F. POP şi C. SÂRBU	888-891	Regresie fuzzy. II. Cazul punctelor extreme (outliers)
MARIANA NIŢĂ, C. ANDREI, GEORGETA CHIRIAC şi N. PALIBRODA	892-896	Folosirea cromatografiei de gaze cuplată cu spectrometria de masă pentru controlul calităţii produşilor obţinuţi la hidrocracarea catalitică a deşeurilor de polietilenă
N.D. TOTIR şi ST. POPOVICI	897-900	Reducerea electrocatalitică a oxigenului pe electrozi de nichel modificaţi chimic cu Ni-tetrafenilporfirină
L. ONICIU, CRISTINA CORĂBIAN şi LILIANA MUREŞAN	901-904	Electrod de carbon vitros modificat cu alizarin complexonat de Fe(III) pentru electroreducerea H_2O_2
DUMITRA LUCAN, IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, MANUELA FULGER şi GHEORGHIŢA JINESCU	905-909	Tipuri de coroziune specifice generatorului de abur
M. ZAMFIR	910-915	BIOTEHNOLOGIE Procese metilante. VIII.

Anunţ 855, 883, 887, 904 • Documentare 916 •

CONTENTS

C. ANDREI, G. MOISE
Model molecules use in studying hydrogen bonds. III. Sliding agent added polymers 851

CAROLINA HAGIU, MARIA IVANICIUC
Determination of the Accleration Factor in Potassium Carbonate Activated Solutions 856

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, COCA CAȘCAVAL
Determination of the Penicillin G Mass Transfer Coefficients in the Enzimatic Scission to 6- Aminopenicillanic Acid Process 863

ANCA EMANDI, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, I. SEBE , LIDIA PARUTA
Azo dyes of 1-(2'-benzthyazolyl)-3-methyl -5-pyrazolone 867

G. MARCU, VIOLETA IONESCU
Chemically Deposited PbS Films Composition 872

C. MIHAILCIUC, N. BONCIOCAT, LILIANA IVANOV , TANȚA SPĂTARU
Isothermal electrochemical systems obtained by coupling in series, in closed circuit, of some interfaces between two immiscible electrolytic solutions 878

MIRELA GHEORGHIȘOR
Experiments on the Preparation of the Lead Telluride for Optical Use 884

H.F. POP, C. SÂRBU
Fuzzy Regression. II. Outliers Cases 888

MARIANA NIȚĂ, C. ANDREI, GEORGETA CHIRIAC, N. PALIBRODA
Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry Used in the Quality Control of the Products Resuting from the Polyethylene Wastes Catalytic Hydrocracking 892

N.D. TOTIR, ST. POPOVICI
Oxygen Electrocatalytic Reduction on Nikel electrods Chemically Modified with Ni - Tetraphenylporphyrin 897

L. ONICIU, CRISTINA CORĂBIAN, LILIANA MUREȘAN
Vitrous Carbon Electrode Modified with Complexing Fe(III) Alizarine for H_2O_2 Reduction 901

DUMITRA LUCAN, IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, MANUELA FULGER, GHEORGHIȚA JINESCU
Corrosion Types Specific for Steam Generators 905

M. ZAMFIR
Biotechnology
Methylating Process (VIII) 910

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

C. ANDREI G. MOISE
L'employement des molécules modèles dans l'étude des liaisons de hidrogène. III. Des polymères aditivées avec des agents de glissement 851

CAROLINA HAGIU, MARIA IVANICIUC
La détermination du facteur d'accélération dans des solutions activés de carbonate de potassium 856

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, COCA CAȘCAVAL
La détermination des coefficients de transfèrement de masse de péniciline G dans le processus de scission enzimatique au acide 6-aminopénicilanique 863

ANCA EMANDI, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, I. SEBE și LIDIA PARUTA
Des colorants azoiques dérivés de 1-(2'benztiazolil)-3-methil-5-pirazolona 867

G. MARCU VIOLETA IONESCU
La composition des films de PbS déposés chimique 872

C. MIHAILCIUC, N. BONCIOCAT, LILIANA IVANOV, TANȚA SPĂTARU
Des systhèmes électrochimiques izothèrmes obtenus par le couplage en série, dans le circuit fermé, de quelques interfaces entre deux solutions électrolitiques nonimmiscibles. I. L'énergetique de l'interface entre deux solutions électrolitiques nonimmiscibles dans le circuit ouvert 878

MIRELA GHEORGHIȘOR
Des expérimentations en concernant l'obtention de la tellurure de plomb d'emploi optique 884

H.F. POP C. SÂRBU
La régression fuzzy. II. Le caz des points extrêmes (outliers) 707

MARIANA NIȚĂ, C. ANDREI, GEORGETA CHIRIAC, N. PALIBRODA
L'employement de la chromatographie des gaz couplé avec le spectrometrie de masse pour la sourveillance de la qualité des produits obtenus à la hydrocraquage catalitique des déchets de polyéthilène 892

N.D. TOTIR, ST. POPOVICI
La réduction électrocatalitique de l'oxigen par des électrodes de nichel modifiés chimiques avec Ni-tetraphenylporfirine 897

L. ONICIU, CRISTINA CORĂBIAN, LILIANA MUREȘAN
L'électrode de charbon vitreux modifié avec l'alizarin complexonat de Fe III pour la réduction de H_2O_2 901

DUMITRA LUCAN, IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, MANUELA FULGER, GHEORGHIȚA JINESCU 905
Des types de corosion spécifique au générateur de vapeur

M. ZAMFIR
BIOTEHNOLOGIE 910
Des processus méthilantes. VIII

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, București, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

C. ANDREI, G. MOISE
Einsatz der Modellmoleküle im Studium zu den Wasserstoffbindungen. III. Polymere mit Addition von Gleitmitteln 851

CAROLINA HAGIU, MARIA IVANCIUC
Bestimmung des Beschleunigungsfaktors in aktivierten Kaliumkarbonatlösungen 856

D. CAȘCAVAL, C. ONISCU, COOCA CAȘCAVAL
Bestimmung der Massenübergangskoeffizienten von Penicillin G im Enzymspaltungsprozess bei der 6-Aminopenicillansäure 863

ANCA EMANDI, C. TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, LIDIA PARUTA
Abgeleitete Azofarbstoffe von 1-(2'benzthiazolil) - methyl-5-pyrazolon 867

G. MARCU, VIOLETA IONESCU
ZUSAMMENSETZUNG der chemisch abgelagerten PBS-Schichten 872

C. MIHAILCIUC, N. BONCIOCAT, LILIANA IVANOV
Izotherme elektrochemische Systeme, welche durch die Kurzschluss-Serienkopplung von Schnittstellen zwischen zwei nicht mischbaren elektrolytischen Lösungen gewomen wurden. I. Energetik der Schnittstelle zwischen zwei nicht mischbaren elektrolytischen Lösungen im offenen Kreis 878

MIRELA GHEORGHIȘOR
Versuche betreffend den Erhalt des optisch verwensdbaren Bleitellurids 884

H. F. POP, C. SÂRBU
Fuzzy-Regresion. II. Der Fall der Extrempunkte (outliers) 888

MARIANA NIȚĂ, C. ANDREI, GEORGETA CHIRIAC, N. PALIBRODA
Einsatz der Gaschromatographie gebunden an die Massenspektroskopie zur Güteprüfung der beim katalytischen Hydrokracken von PE-Abfällen erzielten Produkte 892

N.D. TOTIR, ȘT. POPOVICI
Elektrokatalytische Reduzierung von Sauerstoff an chemisch Ni-tetraphenylporphyrinmodifizierten Ni-Elektroden 897

L. ONICIU, CRISTINA CORĂBIAN, LILIANA MUREȘAN
Elektrode aus glasartiger Kohle modifiziert mit Fe(III)-komplexbildendem Alizarin, zur Elektroreduzierung von H_2O_2 901

DUMITRU LUCAN, IOANA PÎRVAN, MARIA RĂDULESCU, MANUELA FULGER, GHEORGHIȚĂ JINESCU 905
Dem Dampferzeuger eigene Korrosionsarten

M. ZAMFIR
Biotechnologie 910
Methylierungsprozesse VIII

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

К. АНДРЕЙ, Г. МОЙСЕ
Использование модельных молекул в изучении водородных связей. III Адитивные полимеры с сдвигующими агентами 851

КАРОЛИ́НА ХАДЖИУ, МАРИ́Я ИВАНЧЬЮК
Определение коеффициента ускорения в активированных растворах карбоната калия 856

Д. КАШКАВАЛ, К. ОНИСКУ, КОКА КАШКАВАЛ
Определение массообменных коеффициентов пенициллина "G" в процессе ензиматического расщепления до 6- аминопенициллиновой кислоты 863

АНКА ЕМАНДИ́, К. ТАРАБАШАНУ-МИ́ХАЙЛА, И. СЕБЕ, ЛИ́ДИЯ ПАРУТА
Производные азокрасители 1-(2' бензтиазолил)-3- метил -5- пиразолоны 867

Г. МАРКУ, ВИ́ОЛЕТА ЙОНЕСКУ
Состав химическонаплавленных пленок PbS 872

К. МИ́ХАЛЬЧЮК, Н. БОНЧЁКАТ, ЛИ́ЛИЯНА ИВАНОВ
Изотермические э́лектрохимические системы полученные путём замкнутоцелного,сериесного соединения нескольких поверхностей контакта между двумя несмешивающими э́лектролитическими растворами I. Э́нергетика поверхности контакта между двумя незамкнуто--цепными несмешиивающими э́лектролитическими растворами 878

МИ́РЕЛА ГЕОРГИ́ШОР
Эксперименты относительно получения теллуристого свинца оптического назначения 884

Х. ПОП, К. СЫРБУ
Регрессия fuzzy II. Случай крайных точек (outliers) 888

ДЖЕОРДЖЕТА КИ́РИАК, МАРИ́ЯНА НИЦА, КОРИНА АНДРЕЙ, Р. МАТЕЙ
Использование газохроматографии с масспектрометией для контроля качества полученных продуктов при гидрокаталитическом крекинге полиэ́тиленовых отходов 892

Н. ТОТИР, С. ПОПОВИ́ЧЬ
Э́лектрокаталитическое восстановление кислорода на никелевых э́лектродах химикомодифицированных с Ni-тетрафенилпорфирином 897

Л. ОНИ́ЧЬЮ, КРИ́СТИНА КОРАБИАН, ЛИ́ЛИЯНА МУРЕШАН
Э́лектрод стекловидного угля модифицированного с ализарин--комплексонатом Fe III для э́лектровосстановления H_2O_2 901

ДУМИТРА ЛУКАН, ЙОАНА ПЫРВАН, МАРИ́Я РАДУЛЕСКУ, МАНУЭ́ЛА ФУЛДЖЕР, ГЕОРГИ́ЦА ФИНЕСКУ 905
Виды коррозии относительно генератора пара

М. ЗАМФИР
БИОТЕХНОЛОГИЯ. Метилированные процессы VIII 910

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адрессу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România yy

CONSTANTIN ANDREI
GABRIEL MOISE

Utilizarea moleculelor model în studiul legăturilor de hidrogen

III. Polimeri aditivați cu agenți de alunecare

C.Z.: 54-92

The presence of the polar groups in the ethylene-vinyl acetate copolymer allows the hydrogen bonding association with molecules which contains amidic groups from the slipping agents.
The hydrogen bonding strenght corresponding to intermolecular associations copolymer-amide as well as amide-amide was determined by IR absorbtion spectrophotometry.
The obtained experimental values are between 2-3 kcal/mol and 4-5 Kcal/mol respectively. The values are in accordance with those obtained by using analogues low-molecular mass for copolymer.

Prelucrabilitatea polimerilor se îmbunătățește prin adăugarea unor cantități mici de agenți de alunecare, capabili să reducă adeziunea la suprafețele metalice în mașinile de injecție, extrudere etc. Cantitățile introduse sunt suficient de mici (ppm) pentru a nu modifica proprietățile de bază ale polimerilor. Dacă agenții de alunecare sunt amide ale acizilor grași e posibil să apară asocieri prin punți de hidrogen cu polimerii ce conțin grupe polare.

Lucrarea are ca obiectiv determinarea experimentală, în funcție de temperatură, a numărului de interacțiuni intermoleculare precum, și a tăriei legăturilor formate atât la (auto)asocierea moleculelor de amidă, cât și în cazul asocierii acestora cu comonomeri polari. De asemenea, urmând principiul prezentat în lucrări anterioare, se face o comparație cu tăria legăturilor de hidrogen formate la asocierea amidei cu "molecula model" [1,2].

Pentru determinarea constantelor de echilibru s-a utilizat spectrofotometria de absorbție în IR datorită avantajului oferit de sensibilitatea modurilor normale de vibrație la interacțiunile intermoleculare (în particular legături de hidrogen).

Partea experimentală

Polimerul utilizat în aceste studii este copolimerul etilenă-acetat de binil având un conținut de 40,8% acetat de vinil (EVA - 40) provenit de la firma BASF iar agentul de alunecare este amida acidului erucic.

Ca solvent "neutru" în prepararea amestecurilor amidă-copolimer s-a ales tetraclorura de carbon (CCl_4), un argument important constituindu-l și lipsa absorbțiilor IR în domeniul vibrațiilor de valență N-H și respectiv C=O.

Spectrele în IR s-au înregistrat pe un spectrofotometru de tip Specord M-80 cu o rezoluție de 1 cm^{-1}, creșterea temperaturii realizându-se cu un dispozitiv de termostatare de tip Analityk Jena. Pentru înregistrarea spectrelor s-au utilizat cuve având ferestre de KBr și grosimea stratului absorbant cuprinsă între 0,1 și 0,6 mm, precum și o cuvă de cuarț cu grosimea de 10 mm.

Dr. ing. CONSTANTIN ANDREI și ing. GABRIEL MOISE, Institutul de Tehnologie Chimică-ITEC-Brazi

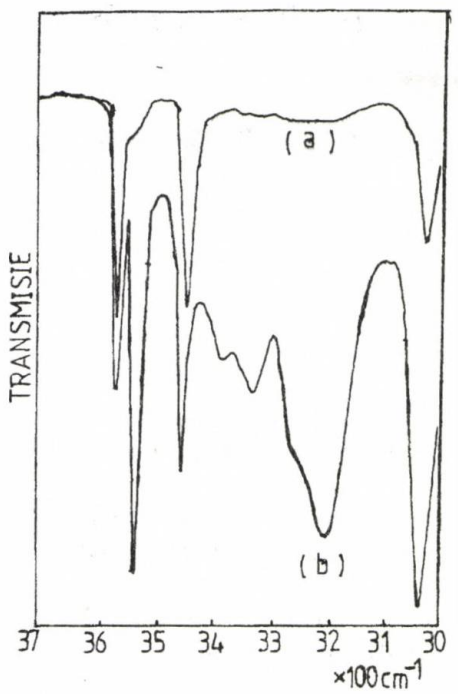


Fig. 1. Spectrul de absorbție în IR (3700-3000 cm^{-1}) pentru soluții ale amidei în CCl_4 de concentrații: a- 0,04%; b- 1% înregistrat la temperatura camerei

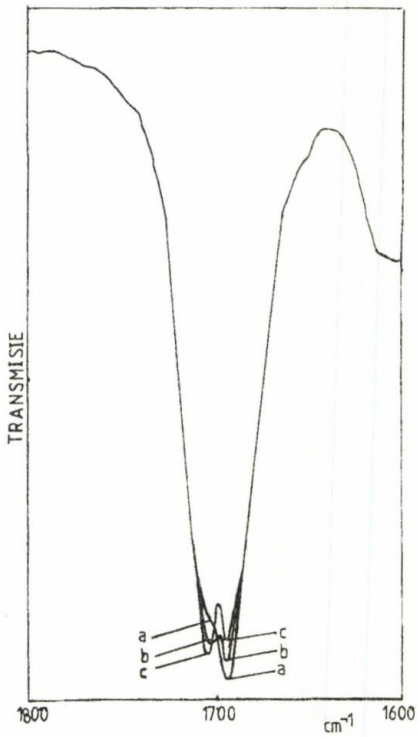


Fig. 2. Spectrul de absorbție în IR (1800-1600 cm^{-1}) pentru o soluție de 1% amidă în CCl_4 înregistrat la următoarele temperaturi: a- 30°C; b-50°C; c-70°C

Rezultate și discuții

Întrucât moleculele de amidă pot forma asociații intermoleculare prin punți de hidrogen, s-au efectuat măsurători și asupra acestora.

În soluții diluate grupa $-NH_2$ din amidă prezintă două benzi de absorbție, una la 3548 cm^{-1} și cealaltă la 3428 cm^{-1}, care corespund vibrațiilor de valență simetrice și respectiv asimetrice (fig. 1a). Prin concentrarea soluției, moleculele de amidă se asociază prin punți de hidrogen, care determină deplasarea benzilor de absorbție spre frecvențe joase, la aproximativ 3508 și respectiv 3172 cm^{-1} (fig. 1b) [3].

O bandă de absorbție cu valoare analitică în determinarea tăriei legăturilor de hidrogen corespunde vibrației de valență a grupei C=O și în soluție de 1% în CCl_4 prezintă un maxim la 1690 cm^{-1}. Poziția și intensitatea acestei benzi este dependentă de concentrație și temperatură. Astfel, mărind temperatura, apare o absorbție la 1700 cm^{-1} (fig. 2) atribuită grupelor C=O libere, ceea ce înseamnă că sub acțiunea căldurii o parte însemnată a legăturilor de hidrogen se rup conducând la mărirea numărului moleculelor de amide neasociate.

Constantele de asociere (K_a) (exprimate în L/mol) au fost obținute din ecuația (1) dedusă conform metodologiei lui Coggeshall și Saier [4]:

$$K_a = \frac{f^{asoc}}{(1-f^{asoc})^2 \cdot ca} \qquad (1)$$

în care *ca* reprezintă concentrația molară corespunzătoare amidei în soluție, iar f^{asoc} reprezintă fracția moleculelor de amidă asociate prin punți de hidrogen. Experimental această mărime corelată direct cu numărul de interacțiuni moleculare, s-a determinat în condițiile în care sistemul chimic a fost supus unor temperaturi variabile.

În tabelul 1 se prezintă valorile obținute pentru f^{asoc} și constanta de echilibru K_a.

Din reprezentarea grafică a constantei de echilibru în funcție de temperatură (fig. 3) se obține valoarea de -4,2 Kcal/mol corespunzătoare tăriei legăturilor de hidrogen formate la (auto)asocierea amidelor.

Tabelul 1

VALORILE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU ȘI ALE FRACȚIEI GRUPELOR ASOCIATE OBȚINUTE PENTRU O SOLUȚIE DE 1% AMIDĂ ÎN CCl_4 LA DIVERSE TEMPERATURI

t, °C	30	40	50	60	70
f^{asoc}, %	60,6	56,8	54,2	50,6	47,6
K_a, L/mol	131,9	102,8	87,2	70,01	58,5

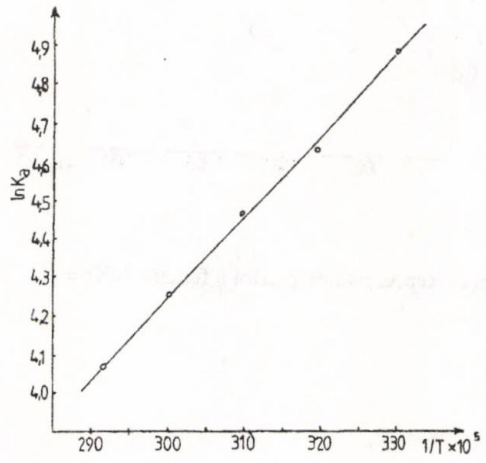


Fig. 3. Reprezentarea grafică a funcției $\ln K_a = f(T^{-1})$

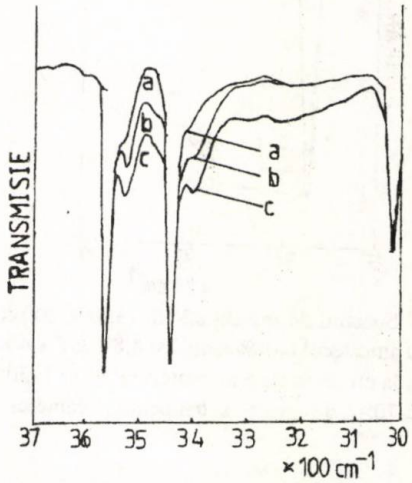


Fig. 4. Spectrul de absorbție în IR (3700-3000 cm^{-1}) pentru amestecuri amidă - EVA - 40,8 cu următoarele concentrații în CCl_4: a- 0,04% amidă; b-0,04% amidă și 2,88% EVA-40,8 (cu referință 2,88% EVA-40,8 în CCl_4; c-0,04% amidă și 4,8% EVA-40,8 (cu referință 4,8% EVA-40,8 în CCl_4)

În cazul introducerii amidei ca agent de alunecare în copolimerul EVA, polaritatea grupelor C=O din acetatul de vinil face posibilă captarea unui proton de la gruparea $-NH_2$. Pentru a evidenția experimental această interacție au fost preparate amestecuri în care concentrația amidei a fost menținută constantă (0,04%) în timp ce concentrația copolimerului a fost mărită la următoarele valori: 0,96; 2,88 și 4,8%.

În figura 4 se observă că pe măsură ce concentrația grupelor acetat de vinil crește, apar benzi de absorbție ce corespund grupelor $-NH_2$ asociate prin punți de hidrogen. Deoarece concentrația de 0,04% a amidei exclude posibilitatea (auto)asocierii, rezultă că punțile de hidrogen se formează cu grupa C=O aparținând acetatului de vinil.

Evoluția diferită cu temperatura a benzilor de absorbție corespunzătoare grupelor $-NH_2$ asociate și neasociate este prezentată în figura 5. Astfel, mărind temperatura, banda de absorbție corespunzătoare grupelor neasociate crește.

Presupunând un complex 1:1, la echilibru, avem următoarea ecuație chimică:

$$[\text{-}NH_2] + [\text{-}C{=}O] \overset{Tc}{\rightleftharpoons} [\text{-}NH \ldots O{=}C\text{-}] \qquad (2)$$

unde $[-NH_2]$ și [-C=O] reprezintă concentrațiile molare corespunzătoare grupelor funcționale din amidă și copolimer.

Notând : $x = f^{asoc} \cdot [-NH_2]$ se obține următoarea expresie pentru constanta de echilibru:

$$K_c = \frac{x}{([-NH_2] - x)([-C{=}O] - x)} \qquad (3)$$

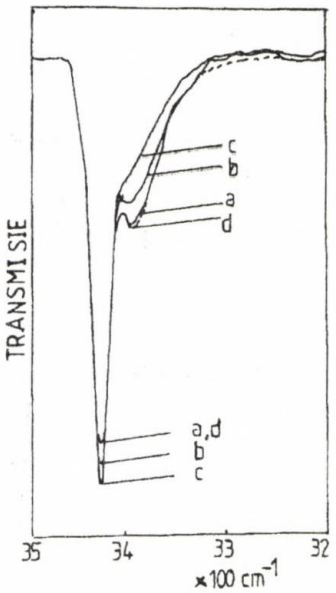


Fig. 5. Spectrul de absorbție în IR (3500-3200 cm^{-1}) pentru amestecul 0,04% amidă și 4,8% EVA-40,8 în CCl_4 la următoarele temperaturi: a-30°C; b-50°C, c-70°C, d-revenire la temperatura camerei

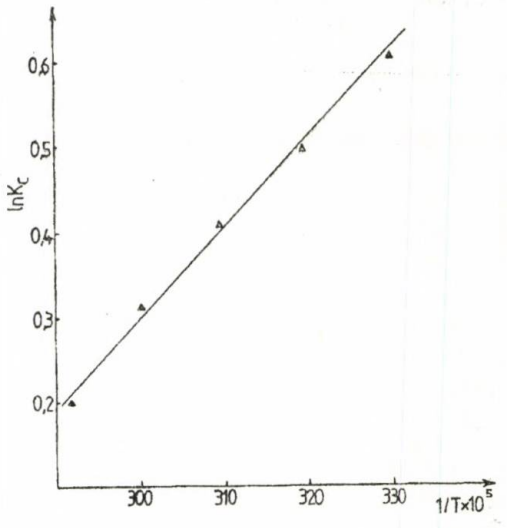


Fig. 6. Reprezentarea grafică a funcției $lnKc = f(T^{-1})$

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR DE ECHILIBRU ȘI ALE FRACȚIEI GRUPELOR ASOCIATE OBȚINUTE PENTRU UN AMESTEC AMIDĂ-COPOLIMER EVA CU URMĂTOARELE CONCENTRAȚII: 0,04% ȘI RESPECTIV 4,8% ÎN CCl_4

t, °C	30	40	50	60	70
$f^{asoc.}$, %	28,2	26,2	24,8	22,9	21,0
K_a, L/mol	1,82	1,64	1,53	1,38	1,23

În soluția în care cei doi componenți au concentrațiile 0,049, și respectiv 4,8%, concentrațiile molare corespunzătoare grupelor funcționale din amidă și copolimer au valorile de 0,00118 moli/L și respectiv 0,216 moli/L.

În tabelul 2 sunt prezentate valorile obținute pentru constanta de echilibru la temperaturi diferite.

Din reprezentarea grafică $lnKc = f(T^{-1})$ se obține tăria legăturilor de hidrogen formate la asocierea amidă-copolimer, egală cu -2,1 kcal/mol (fig. 6).

Ca moleculă model pentru copolimerul EVA - 40.8 s-a considerat acetatul de vinil. S-au efectuat măsurători asupra amestecului amidă-acetat de vinil și s-a determinat tăria legăturilor de hidrogen formate la asocierea moleculelor de amidă cu acetatul de vinil. S-a obținut o valoare de aproximativ -2,20 kcal/mol.

Concluzii

Formarea legăturilor de hidrogen dintre copolimerii EVA și agenții de alunecare, elimină fenomenul nedorit de exudare, și îmbunătățește prelucrabilitatea polimerului.

Valoarea experimentală obținută pentru energia (entalpia) legăturii de hidrogen în cazul amestecului amidă-acetat de vinil este similară cu valoarea obținută pentru amestecul amidă-copolimer EVA ce dă, astfel, posibilitatea utilizării moleculelor model în studiul legăturilor de hidrogen la polimeri.

Bibliografie

1. MOISE, G., HOGEA, I. și ANDREI, C., Mat. Plast., **33**, nr. 4, 1996, p. 240
2. MOISE, G. și ANDREI, C., Mat. Plast, **34**, nr. 3-4, 1997, p.193
3. AVRAM, M. și MATEESCU, G.D., Spectroscopia în infraroșu, Aplicații în chimia organică, Ed. Tehnică, București, 1966, p. 498
4. COGGESHALL, N.D. și SAIER, E.L., J. Amer. Chem. Soc., **73**, 1951, p. 5414

Intrat în redacție: 19 VI 1997

Dacă doriți să fiți cunoscuți pe piața internă
și externă, apelați cu încredere la serviciile
S.C. CHIMINFORM DATA S.A.,
care vă oferă permanent posibilitatea
de a insera în paginile publicațiilor tehnice
REVISTA DE CHIMIE și revista de
MATERIALE PLASTICE, programe publicitare
privind activitățile societății dumneavoastră

CAROLINA HAGIU
MARIA IVANICIUC

Determinarea factorului de accelerare în soluții activate de carbonat de potasiu

C.Z.: 546.322.64

The rate of CO_2 chemical absorbtion in potassium carbonate-bicarbonate solutions, with promoter, is presented.
To define and establish the enhancement factor when we have pseudo-first reaction, the mass transfer from gas is neglected. The present experimental data is in agreement with data from literature.
This paper uses the system: CO_2 - potassium carbonate - bicarbonate - water - sugar. While the effect of arsenoius acids and amines has been already interpreted in literature, the enhancement effect of sugar has to be studied.

Absorbția CO_2 este un proces important în tehnologia de sinteză a amoniacului, precum și în procesele de purificare a gazelor în vederea evitării poluării atmosferice. Dintre absorbanții utilizați amintim: apa, soluțiile apoase de etanolamine (MEA, DEA, TEA), solvenți organici, soluții de carbonat de potasiu, apa amoniacală, soluții de hidroxid de sodiu etc.

Absorbția bioxidului de carbon în apă (absorbție fizică) se desfășoară cu viteză foarte mică. De asemenea, viteza de absorbție în soluții de carbonat nu este foarte mare. S-a constatat însă că, prin adăugarea unor activatori, viteza crește de până la trei ori în funcție de natura acestuia. Literatura de specialitate indică două tipuri de activatori: anorganici și organici. Pentru a stabili care activator este cel mai eficace, s-a propus o metodă unitară de comparație a acestora, folosind factorul de accelerare, E, definit astfel:

$$E = \frac{\text{fluxul de reactant transferat de la interfață în prezența reacției chimice}}{\text{fluxul de reactant care ar fi transferat de la interfață în absența reacției chimice}}$$

Cercetările experimentale au demonstrat că activatorii, care pot fi utilizați în soluțiile de carbonat-bicarbonat, sunt: acidul arsenios, aminoacizii, DEA, borați de amine, uree, glucoză etc.

Partea teoretică

Absorbția fizică

Viteza de absorbție a gazului într-un lichid depinde de coeficientul de difuziune (D_{CO2}), vâscozitatea soluției (μ), densitatea soluției (ρ), grosimea filmului (δ), debitul volumetric de soluție (Mv)

Prof. dr. ing. CAROLINA HAGIU, ing. MARIA IVANICIUC, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, Facultatea de Chimie Industrială

și, conform modelului Higbie, se poate calcula folosind relația [1]:

$$N_{CO_2} = \sqrt{\frac{6D_{CO_2}}{\pi h}\left[\frac{Mv}{\pi d}\right]^{1/3}\left[\frac{\rho g}{3\mu}\right]^{1/6}\pi(d+2\delta)hC^*_{CO_2}} = KMv^{1/3} \quad (1)$$

Se observă că viteza de absorbție este direct proporțională cu rădăcina cubică a debitului volumetric.

Absorbția cu reacție chimică

Aplicând bilanțul de materiale al componentului absorbit într-un element diferențial de volum de fază lichidă, considerând că nu au loc acumulări de substanță, se poate stabili cantitatea de gaz absorbită pe unitatea de arie în unitatea de timp, folosind teoria penetrației, pentru o reacția de ordinul pseudo-întâi, de forma:

$$I_{ef} = C^*_{CO_2}\sqrt{D_{CO_2}}\frac{1}{\sqrt{k}}\left[(kt_e+\frac{1}{2})erf(\sqrt{kt_e}) + \sqrt{\frac{kt_e}{\pi}}exp(-kt_e)\right] \ldots\ldots \quad (2)$$

Procesul de absorbție a CO_2 în prezența K_2CO_3 implică dizolvarea CO_2 în apă și reacția chimică din faza lichidă:

$$CO_2 + H_2O + K_2CO_3 = 2KHCO_3 \quad (3)$$

Reacția (3) decurge în două etape:

$$K_2CO_3 + 2H_2O = 2KOH + H_2O + CO_2 \quad (4)$$
$$CO_2 + KOH = KHCO_3 \quad (5)$$

Reacția (5) este mult mai lentă decât hidroliza, motiv pentru care se urmărește activarea acesteia. Viteza de reacție (5) are forma:

$$r_{CO2} = k_{OH}[OH^-][CO_2] = k[CO_2] \quad (6)$$

În cazul în care reacția este activată, viteza globală a reacției este de forma [1]:

$$r_{global} = (k[OH^-] + k_c[cat])[CO_2] = k_{global}[CO_2] \quad (7)$$

În cazul utilizării ca activator a zahărului, k_{global} se calculează cu relația (8) [1]:

$$k_{global} = 0,86 + 38,3\,[zahăr] \quad (8)$$

concentrația activatorului (zahăr) fiind exprimată în mol/L.

Partea experimentală

Lucrarea și-a propus determinarea experimentală a factorului de accelerare în soluții de carbonat-bicarbonat de potasiu de diferite concentrații și în soluții de carbonat de potasiu activate cu zahăr industrial.

Determinările s-au efectuat pe o instalație formată din coloana de absorbție cu umplutură din sticlă turnată, sursa de CO_2 (butelie), rezervor cu soluție, dispozitiv de prelevare a probelor și dispozitiv de distribuție a lichidului tip duș.

Coloana este confecționată din sticlă, având înălțimea de 500 mm și diametrul exterior de 56 mm. Diametrul interior al coloanei este de 50 mm, iar corpurile de umplere, din baghetă de sticlă, au $d_u = 6$ mm și h = 10 mm. Umplutura are înălțimea de 300 mm.

Pentru calcule s-a folosit analiza compoziției fazei lichide la intrarea și ieșirea din coloană. S-a analizat concentrația soluției în K_2CO_3 și $KHCO_3$ prin titrarea cu soluție de NaOH în prezență de fenolftaleină și metilorange.

Parametrii fizico-chimici

Pentru determinarea factorului de accelerare trebuie cunoscute proprietățile gazului și ale lichidului.

Pentru densitate, vâscozitate și tensiunea superficială a fazei lichide s-au utilizat datele din literatură [1, 3].

Coeficientul de difuziune a fost calculat utilizând relația propusă de Joosten și Danckwerts [4]:

$$D\mu^a = \text{constant} \tag{9}$$

a - constantă, având valoarea de 0,8.

Solubilitatea CO_2 în soluții de carbonat-bicarbonat s-a determinat din relația [7]:

$$\log (C_{CO2} / C^*_{CO2}) = -k_s I \tag{10}$$
$$k_s = \Sigma k_i$$
$$I = 1/2 \Sigma [C_i] z_i^2$$

k_i are valorile: pentru K^+ 0,071, pentru CO_3^{2-} și HCO_3^- 0,021.

Determinarea ariei interfaciale și a coeficientului parțial de transfer de masă

Pentru coloane cu umplutură aria interfeței nu este egală cu aria geometrică și, în general, nu există decât o relație aproximativă (11) pentru calculul acesteia, care nu oferă rezultate satisfăcătoare [9]:

$$a = 0,24 a_u \left(\frac{L}{G}\right)^{0,25} \tag{11}$$

În această lucrare s-a folosit metoda lui Danckwerts de determinare a ariei interfeței și a coeficientului parțial de transfer de masă [5, 10]. Plecând de la expresia vitezei de absorbție, pentru reacții de ordinul pseudo-întâi, se obține [10]:

$$(r_{ef}a)^2 = [(k_L a) C^*_{CO_2}]^2 \left(1 + \frac{D_{CO_2}}{k_L} k_{global}\right) \tag{12}$$

Utilizând soluții de carbonat de potasiu activate cu zahăr, prin reprezentarea grafică $(r_{ef}a)^2$-k_{global} din tangentă se obține k_L, iar din tăietură se obține $k_L a$ (fig. 1). Valorile obținute pentru aria interfeței (A) (*a*, obținut pe cale grafică, s-a înmulțit cu volumul umpluturii) sunt centralizate în tabelul 1.

S-a constatat că aria interfeței crește cu creșterea debitului volumetric (a vitezei superficiale a lichidului) datorită îmbunătățirii distribuției lichidului pe umplutură la debite mai mari, ceea ce concordă cu datele prezentate în literatură [10].

Coeficientul parțial de transfer de masă poate fi determinat experimental, sau se poate calcula folosind diferite relații [4, 9].

$$k_L = 2\left[\left(\frac{\rho_1}{\nu_1}\right)^{0,2} (D_{CO_2})^{0,5}\right] \left(\frac{Mv}{S}\right)^{0,7} \quad [cm/s] \tag{13}$$

sau

$$\frac{k_L d_u}{D_{CO_2}} = 0,25 \left(\frac{dL}{\mu_1}\right)^{0,59} \left(\frac{\mu_1}{\rho_1 D_{CO_2}}\right)^{0,5} \left(\frac{d^3 g \rho_1}{\mu_1^2}\right)^{0,17} \quad [m/s] \tag{14}$$

Tabelul 1

VALORILE ARIEI INTERFEȚEI DETERMINATE EXPERIMENTAL

Mv 10^{-6}, m^3/s]	2	3,5	4,3	7,5	10
A, m^2	0,105	0,110	0,113	0,136	0,1509

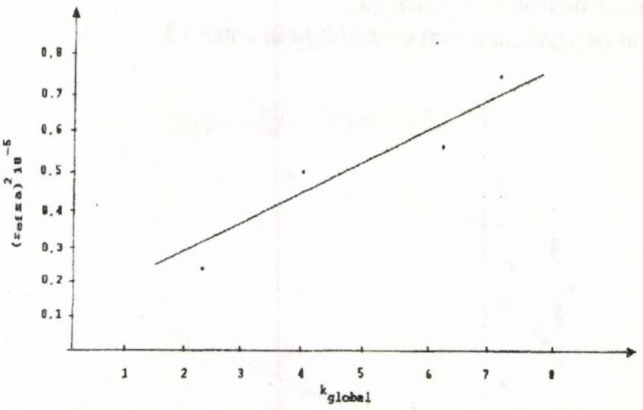


Fig. 1. Metoda Danckwerts pentru determinarea ariei interfeței

Tabelul 2

VALORILE COEFICIENTULUI PARȚIAL DE TRANSFER DE MASĂ

Mv 106 m^3/s	2	3,5	4,3	7,5	10
$*k_L\ 10^5$ m/s	2,125	3,048	3,298	4,15	4,66
$**k_L\ 10^5$ m/s	2,105	2,89702	3,178	4,282	4,689
$***k_L\ 10^5$ m/s	1,98	2,608	2,92	4,301	5,308

* k_L experimental, **-k_L relația (13), *** - k_L relația (14)

În tabelul 2 sunt prezentate valorile coeficienților parțiali de transfer, determinate experimental, folosind metoda expusă și valorile calculate în relațiile (13) și (14).

După cum se constată din tabelul 2 valorile lui k_L calculate cu relația (13) concordă cu valorile determinate experimental.

Rezultate și discuții

S-au efectuat experimente privind absorbția în apă, absorbția în soluții de carbonat-bicarbonat de potasiu de diferite concentrații, absorbția în soluții de 0,5 M carbonat-0,5 M bicarbonat de potasiu utilizând diferite concentrații de zahăr ca activator.

Toate determinările experimentale s-au efectuat la temperatura de 21°C, utilizând CO_2 nediluat. Debitul volumetric al fazei gazoase a fost menținut constant pe parcursul tuturor determinărilor fiind de 6,5 m^3/s.

Pentru absorbția CO_2 în apă, reprezentând grafic N_{CO2} - $(Mv)^{1/3}$ se obține dependența din figura 2, de unde se constată că ecuația (1) este corectă. Din grafic s-a determinat constanta K, pentru care s-a obținut valoarea de 2,5 . 10^{-7} mol/m . $s^{2/3}$.

Pentru soluțiile de carbonat - bicarbonat neactivate, de diferite concentrații, prelucrarea datelor experimentale demonstrează că fluxul transferat scade cu creșterea concentrației soluției datorită scăderii solubilității carbonatului cu concentrația. Valorile obținute sunt prezentate în figura 3.

Prelucrând datele experimentale pentru soluțiile tampon cu concentrația la intrare de 0,5 M K_2CO_3-0,5 M $KHCO_3$ în care s-a introdus ca activator zahăr industrial, se constată că fluxul transferat crește cu creșterea concentrației zahărului în soluție (fig. 4).

Din datele experimentale s-a calculat valoarea factorului de accelerare, utilizând relația de definiție a acestuia. Pentru aceasta s-a determinat fluxul de reactant transferat de la interfață în absența reacției chimice. În condițiile experimentale prezentate (t=21 °C, debitul volumetric al fazei gazoase 6,5 m^3/s) pentru

debitele utilizate la absorbția cu reacție chimică s-a realizat absorbția CO_2 în apă distilată.

Pentru determinarea factorului de accelerare se utilizează k_L calculat cu relația (13), deoarece se obțin valori foarte apropiate de cele experimentale.

Valorile factorului de accelerare sunt centralizate în tabelul 3.

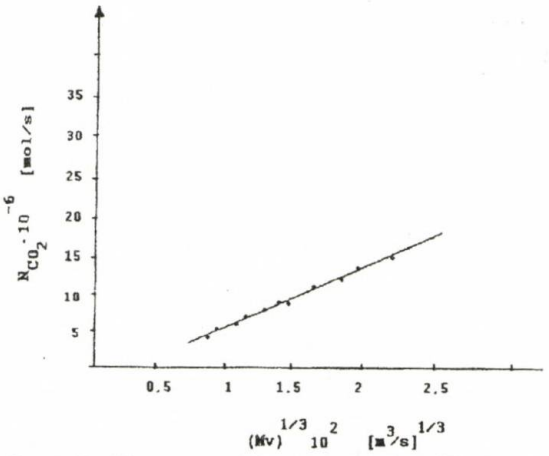


Fig. 2. Verificarea ecuației pentru absorbția CO_2 în apă

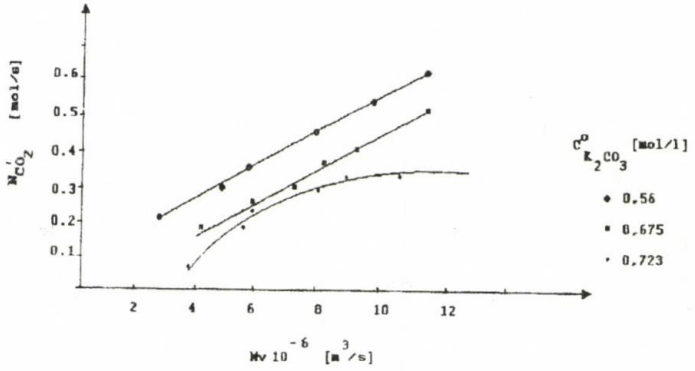


Fig. 3. Fluxul transferat în soluții de carbon-bicarbonat

Tabelul 3

VALORILE FACTORULUI DE ACCELERARE

Sistemul	E
H_2O	1,000
H_2O - K_2CO_3	1,270
H_2O - K_2O_3 - zahăr (16 g/L)	1,332
H_2O - K_2CO_3 - zahăr (32 g/L)	1,551
H_2O - K_2CO_3 - zahăr (50 g/L)	1,627
H_2O - K_2CO_3 - zahăr (70 g/L)	1,937

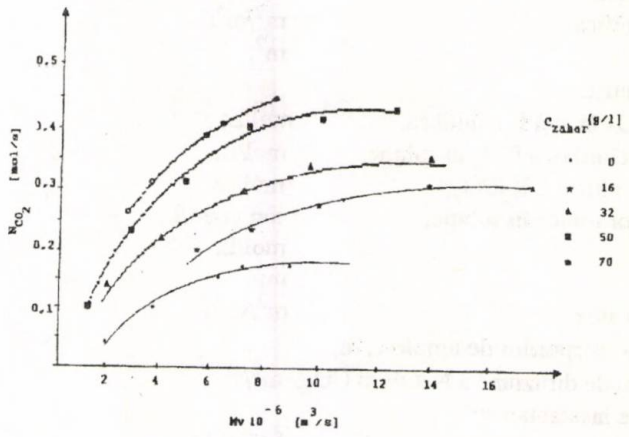


Fig. 4. Variația fluxului transferat cu debitul volumetric al soluției

Tabelul 4

INFLUENȚA ACTIVATORILOR ASUPRA FACTORULUI DE ACCELERARE [6]

Sistemul	E
H_2O - K_2CO_3	1,2130
H_2O - K_2CO_3 - uree	1,3327
H_2O - K_2O_3 -glucoză	1,3562
H_2O - K_2CO_3 - DEA	1,5810

Din tabelul 3 se constată că factorul de accelerare crește cu creșterea concentrației zahărului din soluție. Datele obținute sunt comparabile cu cele din literatura de specialitate [6], care indică pentru factorul de accelerare valorile prezentate în tabelul 4.

În soluții de hidroxid de sodiu, pentru factorul de accelerare s-au obținut valori cuprinse în intervalul 6-8, verificându-se relațiile din literatură. Factorul de accelerare instantaneu, s-a calculat cu ajutorul relației [8]:

$$E_\infty = 1 + \frac{D_{NaOH}}{D_{CO_2}} \quad \frac{C^o_{NaOH}}{bC^*_{CO_2}} \tag{16}$$

Concluzii

- Expresia propusă pentru calculul fluxului transferat în cazul absorbției în apă, plecând de la teoria penetrației, este corectă;
- Reacția care are loc la absorbția CO_2 este ireversibilă de ordinul pseudo-întâi și se poate accelera folosind activatori [7];
- Determinarea ariei interfeței și a coeficientului de transfer se poate face cu ajutorul metodei Danckwerts cu rezultate foarte bune;
- Valorile factorului de accelerare determinate experimental sunt în concordanță cu valorile indicate în literatura de specialitate;
- Factorul de accelerare permite compararea obiectivă a eficacității diferiților activatori.

Notații

a - aria specifică a interfeței, m^2/m^3;
a_u - aria geometrică specifică, m^2/m^3;
A - aria interfeței, m^2;
b - coeficient stoichiometric;
C^*_{CO2} - concentrația CO_2 în apă la echilibru, mol/L;
C_{CO2} - concentrația la echilibru a CO_2 în soluție, mol/L;
C^o_{K2CO3} - concentrația inițială a K_2CO_3, mol/L;
C_i - concentrația speciilor ionice în soluție, ion gram/L;
C - concentrația medie, mol/L;
d - diametrul coloanei, m;
D - coeficientul de difuziune, m^2/s;
d_u - diametrul nominal al corpurilor de umplere, m;
D_{OH}, D_{CO2} - coeficienții de difuziune a NaOH și CO_2, m^2/s;
E_∞ - factor de accelerare insatantaneu;
G - fluxul masic de gaz, kg/m^2 h;
h - înălțimea coloanei, m;
I - tăria ionică;
k - constanta vitezei de reacție, s^{-1};
K - constantă;
k_L - coeficientul parțial de transfer de masă, m/s;
L - fluxul masic de lichid, kg/m^2 h;
N_{CO2} - fluxul de CO_2 transferat interfazic, mol/s;
r_{ef} - viteza reacției chimice, mol/m^3 s;
S - secțiunea coloanei, cm^2;
t_e - timpul de expunere, s;
μ - vâscozitatea soluției, Pa s;
z_i - valenta ionului.

Bibliografie

1. VAZQUEZ, G., CHENLO, F., NAVAZA, J. M., ALVAREZ, E. și CAEIRO, F., An. Quim., **88**, nr. 2, 1992, p. 223
2. LEONTE, C., BALASANIAN, I., SZÉP, Al., IFRIM, L. și CALISTRU, C., Tehnologie Chimică Anorganică, Îndrumar de aplicații și proiect tehnologic, I.P.I., 1987
3. JOOSTEN, G. și DANCKWERTS, P.V., Chem. Eng. Sci., **28**, 1973, p. 453
4. JOOSTEN, G. și DANCKWERTS, P.V., Chem. Eng. Data, **17**, 1980, p. 452
5. SHARMA, M.M. și DANCKWERTS, P.V., Brith. Chem. Eng., **15**, nr. 4, 1970, p. 523
6. GIAVARINI, C. și MORESI, M., Ing. Chim. Ital., **17**, nr. 3-4, 1981
7. ASTARITA, G., Chem. Eng. Sci., **36**, 1981, p. 581
8. MIHAIL, R. și MUNTEANU, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
9. DUTKAI, E., Coloane cu umplutură în tehnologia chimică, Ed. Tehnică, București, 1977
10. RIZZUTI, L., AUGUGLIARO, V. și Lo CASCIO, G., Chem. Eng. Sci., **36**, 1981, p. 973

Intrat în redacție: 16. X. 1996

DAN CAȘCAVAL
CORNELIU ONISCU
COCA CAȘCAVAL

Determinarea coeficienților de transfer de masă ai penicilinei G în procesul de scindare enzimatică la acid 6-aminopenicilanic

C.Z.: 615.779.932

In this paper a study on Pencillin G mass transfer, in the 6-Aminopenicillanic acid enzymatic preparation process, and the dependence between the volumetric mass transfer coefficients and the stirrer speed are reported. The proposed exponential correlation offers a good concordance with the experimental values and may be applied with an average deviation of 3.94%.

Acidul 6-aminopenicilanic constituie componenta de bază în obținerea penicilinelor de semisinteză, produse caracterizate printr-un larg spectru antibacterian, printr-o stabilitate chimică și termică superioară penicilinelor de biosinteză.

Cel mai utilizat procedeu de obținere industrială a acidului 6-aminopenicilanic îl constituie scindarea enzimatică a penicilinei G cu penicilinamidaza. Însă, performanțele procesului depind de costul enzimei, de condițiile de realizare a imobilizării acesteia, de activitatea și timpul de înjumătățire a activității penicilinamidazei, de randamentele și de calitatea acidului 6-aminopenicilanic obținut [1,2].

Reacția biochimică de scindare a penicilinei G decurge cu randamente maxime la o temperatură de 28°C și o valoare a *p*H-ului de 8-8,2, fiind redată prin ecuația:

$$\text{Penicilina G} \xrightarrow{\text{penicilinamidaza}} \text{Acid 6-aminopenicilanic} + \text{Acid fenilacetic}$$

Procesul global poate fi determinat de două etape limitative: difuzia penicilinei G prin filmul de lichid de la suprafața particulei de enzimă și/sau reacția biochimică de obținere a acidului 6-aminopenicilanic. Studiile experimentale au urmărit stabilirea condițiilor cinetice în care are loc procesul (proces controlat de difuzie, sau de reacția biochimică), determinându-se valorile coeficienților de transfer de masă ai penicilinei G în diferite regimuri hidrodinamice, pentru domeniul turațiilor în care difuzia reprezintă etapa limitativă. Pe baza datelor, s-a stabilit o expresie generală ce redă corelația existentă între coeficientul volumic de transfer de masă și turație.

Partea experimentală

Instalația experimentală constă dintr-un reactor de sticlă de 250 ml, prevăzut cu manta de termostatare și agitator elicoidal cu turație variabilă (fig. 1). A fost preferat agitatorul elicoidal datorită reducerii efectelor create de forfecare în sistemele biochimice, comparativ cu alte tipuri de agitatoare [3]. Scindarea enzimatică a penicilinei G s-a realizat în sistem discontinuu, la o temperatură de 28°C și *p*H=8-8,2, cu penicilinamidaza imobilizată pe suport de poliacrilamidă. Reglarea *p*H-ului s-a realizat continuu, pe toată durata procesului biochimic, cu ajutorul unei soluții 4% de amoniac pe baza indicațiilor unui *p*H-metru digital.

Ing. DAN CAȘCAVAL, prof. dr. ing. CORNELIU ONISCU, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iași, Facultatea de Chimie Industrială; ing. COCA CAȘCAVAL, S.C. Antibiotice S.A., Iași

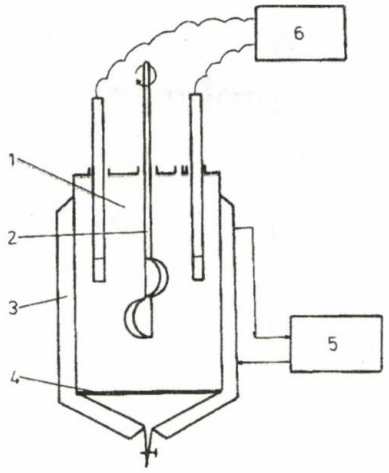


Fig. 1. Instalația experimentală(1-reactor de sticlă; 2-agitator elicoidal; 3-manta de termostatare; 4-strat filtrant din vată de sticlă; 5-termostat; 6-pH-metru digital

Concentrația inițială a soluției de penicilină G sare de potasiu supusă scindării a fost de 6,8 g/L, volumul prelucrat într-o șarjă fiind de 150 mL. S-au folosit 10 g enzimă imobilizată uscată (35 mL enzimă imobilizată umedă). După separarea fazei apoase, la sfârșitul procesului, enzima s-a spălat de 2-3 ori cu apă distilată, fiind, apoi, reutilizată la un nou ciclu.

Turația agitatorului a variat între 0 și 900 rot/min. Durata procesului a fost cuprinsă între 1 și 30 min.

Evoluția procesului biochimic s-a urmărit prin intermediul randamentului de obținere a acidului 6-aminopenicilinic. Pentru aceasta, la sfârșitul reacției enzimatice, din 50 mL soluție, separată în prealabil de penicilinamidază, a fost extrasă penicilina G nescindată în 30 mL acetat de butil, la un *p*H=1,5 obținut prin adăugarea unei soluții 1N de acid clorhidric, acidului 6-aminopenicilanic clorhidrat fiind insolubil în acetatul de butil.

Dozarea penicilinei G din soluția inițială și a acidului 6-aminopenicilanic din rafinat s-a realizat prin metoda iodometrică.

Pentru stabilirea valorii coeficienților de transfer de masă ai penicilinei G la o anumită valoare a turației agitatorului s-a considerat că, datorită concentrației reduse a penicilinei G în soluția inițială și a reacției biochimice rapide, concentrația penicilinei G la suprafața particulei solide care conține enzima tinde către 0. În acest caz, variația concentrației penicilinei G în soluție va fi [4]:

$$-(dC_p / dt) = k_j a \,.\, C_p$$

Prin rezolvarea integralei, se obține:

$$\ln C_p = lnC_{Po} - k_1 a \,.\, t$$

expresie care reprezintă ecuația unei drepte cu panta egală cu coeficientul volumic de transfer de masă al penicilinei G.

Rezultate și discuții

Într-o primă etapă a determinărilor s-a urmărit influența turației agitatorului asupra randamentului scindării enzimatice. Datele obținute, prezentate în figura 2, indică faptul că până la o turație de 700 rot/min difuzia reprezintă etapa limitativă, reacția biochimică controlând procesul în domeniul turațiilor mai mari decât 800 rot/min.

Peste 900 rot/min este posibilă distrugerea particulei solide care conține enzima, reducându-se, astfel, randamentul de obținere a acidului 6-aminopenicilanic.

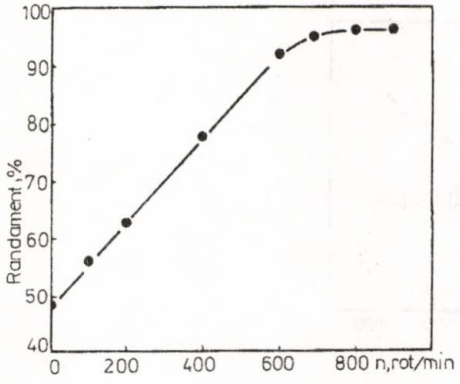


Fig. 2. Variația randamentului scindării enzimatice cu turația agitatorului (t = 30 min)

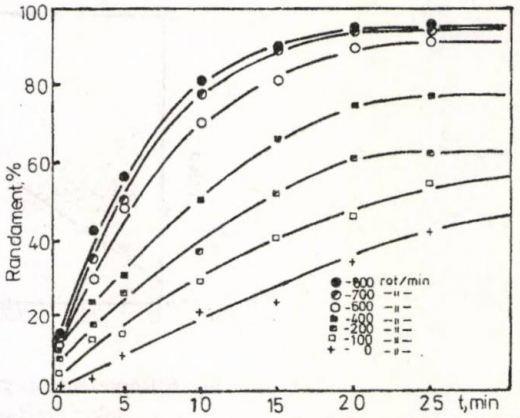


Fig. 3. Variația în timp a randamentului scindării enzimatice

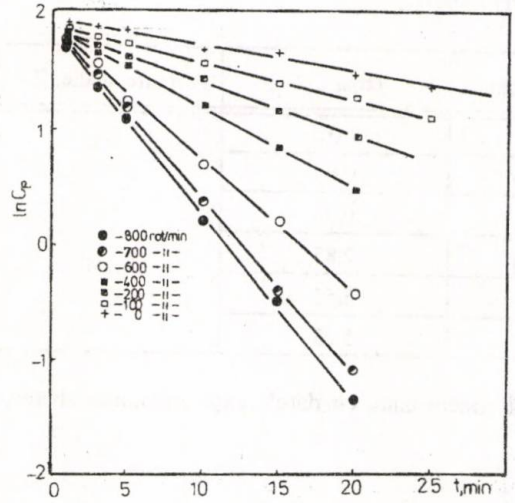


Fig. 4. Reprezentarea grafică a dependenței $\ln C_p$ funcție de timp

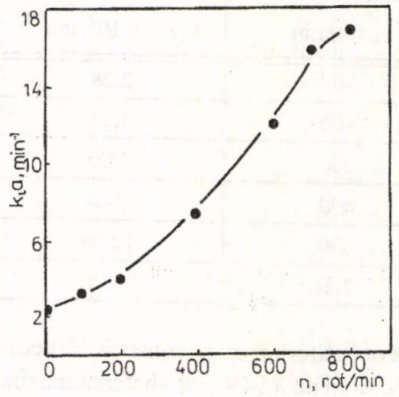


Fig. 5. Variația coeficientului volumic de transfer de masă al penicilinei G cu turația agitatorului

Pentru domeniul turațiilor cuprins între 0 și 700 rot/min s-a reprezentat în figura 3 evoluția randamentului scindării enzimatice în timp. Cu ajutorul datelor obținute, s-au determinat valorile coeficienților volumici de transfer de masă ai penicilinei G din panta dreptelor $\ln C_p = f(t)$ (fig. 4).

În figura 5 este redată variația coeficientului volumic de transfer de masă cu turația agitatorului, alura curbei sugerând o dependență exponențială de tipul:

$$k_l a = A exp\,(B \,.\, n)$$

Stabilirea valorii constantelor A și B s-a realizat prin liniarizare, reprezentându-se, în figura 6, $\ln k_l a$ funcție de turație [5].

Astfel, s-a obținut următoarea expresie generală ce redă dependența între coeficientul volumic de transfer de masă al penicilinei G în soluție și turația agitatorului:

$$k_l a = 2{,}28 \,.\, 10^{-2} \exp(2{,}8587 \,.\, 10^{-3} \,.\, n)$$

Din tabelul 1, care prezintă valorile coeficienților de transfer de masă obținute prin utilizarea

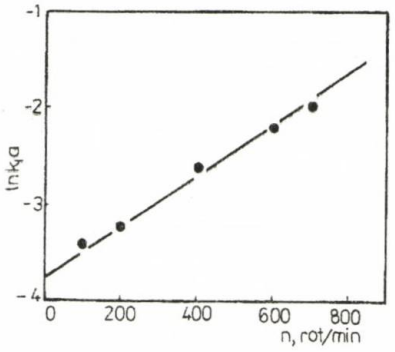


Fig. 6. Reprezentarea grafică a dependenței $\ln k_1 a$ funcție de turație

Tabelul 1

VALORILE COEFICIENȚILOR VOLUMICI DE TRANSFER DE MASĂ AI PENICILINEI G DETERMINAȚI EXPERIMENTAL ȘI TEORETIC

n, rot/min	k_1a exp 10^2, min^{-1}	k_1a calc 10^2, min^{-1}	eroare, %	eroare medie, %
0	2,28	2,28	0	3,94
100	3,33	3,03	9,00	
200	4,00	4,04	0,99	
400	7,36	7,15	2,85	
600	12,00	12,66	5,55	
700	16,00	16,84	5,25	

expresiei anterioare, se constată că acestea oferă o bună concordanță cu datele experimentale, abaterea medie fiind de 3,94%, iar abaterea maximă de 9,0%.

Concluzii

Datele oferite de studiul experimental privind transferul de masă al penicilinei G în procesul de scindare cu penicilinamidaza la acidul 6-aminopenicilanic au evidențiat dependența exponențială între valorile coeficienților volumici de transfer de masă și turația agitatotului elicoidal utilizat, în condițiile de agitare în care difuzia controlează procesul global. Corelația matematică stabilită constituie un criteriu cantitativ de evaluare a vitezei transferului de masă al penicilinei G în soluție către enzimă.

Notații

C_{po} - concentratia inițială a penicilinei G sare în soluție, g/L;
C_p - concentrația momentană a penicilinei G în soluție, g.L;
k_1a - coeficient volumic de transfer de masă al penicilinei G în lichid, min^{-1};
n - turația agitatorului, rot/min;
t - timp, min.

Bibliografie

1. ONISCU, C., Tehnologia produselor de biosinteză, Ed. Tehnică, București, 1978
2. ONISCU, C., Chimia și tehnologia medicamentelor, Ed. Tehnică, București, 1988
3. OLSVIK, E. și KRISTIANSEN, B., Biotechnol. Adv., **12**, p. 1
4. MIHAIL, R. și MUNTEANU, O., Reactoare chimice, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1983
5. BALABAN, C., Strategia experimentării și analiza datelor experimentale, Ed. Academiei Române, București, 1993

Intrat în redacție: 25.IV. 1996

ANCA EMANDI
CORNELIU TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ
IOAN SEBE
LIDIA PARUTA

Coloranți azoici derivați ai 1-(2'-benztiazolil)-3-metil -5-pirazolona

C.Z.: 547.235.2

New six azo dyes derived of 5-pyrazolone were synthesized. In the four position of-5-pyrazolone were introduced the diasonium salts of the following compounds: -4-ethoxy-4-amino-methylbenzoate; phenylanilide of 4-amino-benzoic acid; 2-hidroxy-aniline; a-naphtylamine; 1-amino-2-hidroxy-4-sulfonic acid. The new azo dyes synthesized were investigated by elemental analysis, melting points, IR, UV-VIS, NMR methods and X-ray determinations.

Azoderivații 5-pirazolonei abordează o gamă largă de coloranți azoici. După natura componentei de diazotare azoderivații respectivi se pot încadra în clasa coloranților acizi prin prezența substituenților (-COOH sau -SO_3H) grefați pe nucleele aromatice, a coloranților substantivi care se remarcă prin prezența unor substituenți de tip benztiazol, coloranți bazici, pigmenți și lacuri azoice [1-4]. În studiul de față s-a propus sinteza și caracterizarea unei noi serii de azoderivați folosind în mod constant drept componentă de cuplare 1-(2'-benztiazolil)-3-metil-5-pirazolona.

Partea experimentală

Reactivii și solvenții folosiți au fost de tip p.a. iar 1-(2'-benztiazolil)-3-metil-5-pirazolona a fost (BMP) obținută prin metoda [5].

Aparatură

Analizele gravimetrice au fost efectuate pe un aparat EA-1108 Carlo-Erba, punctele de topire au fost determinate cu un aparat Boetius.

Spectrele IR au fost înregistrate în pastilă de KBr pe un aparat UR 20 (RDG). Spectrele UV-VIS au fost înregistrate cu un aparat Karl Zeiss Jena DDR în soluții de DMSO.

Spectrele RMN au fost înregistrate în DMSO deuterat $(D_3C)_2$ SO utilizând TMS ca etalon intern, la un aparat Varian-Gemini de 300 MHz.

Spectrul de Raze-X: Generator TRR-M-62 difractometru HZG_3/CoK, filtrate cu Fe, tub alimentat la 40 KV, 35 mA.

Sinteza azoderivaților

1-(2'-benztiazolil)-3-metil-4-azo-(4"-etoxifenil)-5-pirazolona
($C_{19}H_{17}N_5O_2S$) (BMA Fen Py) G.M = 379

La o soluție ce conține 2,3 g (0,01 moli) BMP și 2 g Na_2CO_3 . 10 H_2O în 20 ml apă, se adaugă la rece și sub agitare soluția sării de diazoniu a *p*-fenetidinei obținută din 1,4 g (0,01 moli) *p*-fenitidină, 0,8 $NaNO_2$, 3 ml apă, 2,5 ml HCl concentrat (d=1,19 g/cm^3) și 5 ml metanol.

Amestecul de reacție se agită timp de 1 h la rece, se aduce apoi la un *p*H slab acid cu soluție de acid

Dr. chim. ANCA EMANDI, Universitatea București, Facultatea de Chimie, prof. dr. ing. CORNELIU TĂRĂBĂȘANU-MIHĂILĂ, ing. IOAN SEBE, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Chimie Industrială și dr. LIDIA PARUTA, Academia Română, Institutul de Chimie Fizică București

acetic/apă = 1/1 (v/v). Derivatul azoic, ca precipitat, se separă prin filtrare, se spală cu apă fierbinte pentru îndepărtarea resturilor minerale, se recristalizează dintr-un amestec fierbinte de alcool etilic/acetonă = 2/1 (v/v) și se obține sub formă de pudră de culoare portocalie. (η = 65%).

Rezultatul înregistrat la determinarea cu raze - X este trecut în tabelul 4.

1-(2'-benztiazolil)-3-metil-4-azo-(2"-hidroxi-4"-benzoat de metil) -5-pirazolonă
($C_{19}H_{15}O_4N_5S$) (BMA HB Py) M = 409

Soluția sării de diazoniu ce conține 1,5 g (0,008 moli) ester metilic al acidului 3-hidroxi-4-amino benzoic 0,8 g $NaNO_2$, 2,5 ml HCl concentrat (d=1,19), 3 ml apă și 25-30 ml etanol se cuplează cu o soluție răcită ce conține 1,6 g (0,006 moli) BMP, 1 g Na_2CO_3 . 10 H_2O în 10 ml apă. Se agită amestecul de reacție la rece 3 h și se aduce la *p*H slab acid cu o soluție diluată de acid acetic/apă = 1/1 (v/v). Azoderivatul separat ca precipitat, se filtrează, se spală cu apă caldă, se recristalizează dintr-un amestec fierbinte de etanol/apă = 4/1 (v/v) și are aspect de pudră roșu-orange (η = 70%).

1-(2'-benztiazolil)-3-metil-4-azo-(4"-carbanilidofenil) -5-pirazolona
(B.M.AF.Py) ($C_{24}H_{18}N_6O_2S$) M = 454

Se suspendă 2,5 g (0,01 moli) anilină a acidului *p*-aminobenzoic în 15 ml etanol și se adaugă 3,6 ml HCl (d=1,19 g/cm^3) și se tratează la 0°C cu o soluție de 1,2 g azotit de sodiu în 3 mL apă. Sarea de diazoniu a anilinei acidului *p*-aminobenzoic se cuplează la rece cu o soluție alcalină, ce conține 2,5 g (0,01 moli) BMP în 20 mL apă. Se agită amestecul de reacție 3 h, se aduce la *p*H acid cu o soluție diluată de HCl/apă = 1/1 (v/v). După filtrare, spălare și recristalizare dintr-un amestec fierbinte de etanol/apă = 2/l (v/v) se obține o pudră de un portocaliu strălucitor (η = 75%), p.t. = 298°C (M = 454).

1-(2'-benztiazolil)-3-metil-4-azo-(2"-hidroxifenil) -5-pirazolona
($C_{17}H_{13}N_5O_2S$) (BMAHEP) M = 351

Se dizolvă 1,9 g (0,01 moli) *o*-aminofenol în 10 ml apă; se adaugă 3 mL HCl (d=1,19 g/cm^3) și se diazotează la -5°C cu o soluție ce conține 0,9 g $NaNO_2$ în 3 mL apă. Sarea de diazoniu se cuplează la 0°C cu soluția alcalină a BMP ce conține 2,5 g (0,01 moli) BMP 1,5 g Na_2CO_3 . 10 H_2O în 20 mL apă. Se agită amestecul de reacție 1,5 h, se alcalinizează cu 15 mL amoniac, se lasă în repaos 24 h și apoi se precipită derivatul azoic cu o soluție diluată de HCl:H_2O = 1:1 (v/v). Compusul obținut după recristalizare are o culoare roșu-brun, insolubil în apă și solubil în solvenți organici obișnuiți.

1-(2'-benztiazolil)-3-metil-4-azo-(α-naftil) -5-pirazolona
(BMANP) ($C_{21}H_{15}N_5OS$) M = 385

Se diazotează 1 g (0,006 moli) α-naftilamină cu 0,48 g $NaNO_2$ și 0,84 mL HCl concentrat (d=1,19 g/cm^3) la -5°C. Soluția sării de diazoniu se picură peste o soluție de 1,6 g (0,006 moli) BMP în 20 mL piridină. Se alcalinizează cu amonic, se agită o oră, se lasă în repaos 12 h și se precipită derivatul azoic cu HCl diluat cu apă 1/1 (v/v).După filtrare, spălare și recristalizare din metanol se obține un derivat azoic maron închis, insolubil în apă, solubil în solvenți organici obișnuiți.

1-(2'-benztiazolil)-3-metil-4-azo-(acid naftalen-2"-hidroxi-4"-sulfonic) -5-pirazolona
(BMAANSP) ($C_{12}H_{15}N_5O_5S_2$) M = 481

2,4 g (0,01 moli) acid 1-amino-2-hidroxi-4-naftalensulfonic se dizolvă în 10 ml apă la care se adaugă câteva bucăți de gheață și o soluție concentrată de 0,2 $CuSO_4$. 5 H_2O. Sub agitare continuă se picură peste soluția de mai sus la 0°C 20 ml soluție $NaNO_2$ 5n. Se filtrează apoi soluția rezultată și se precipită sarea de diazoniu cu 3 ml HCl concentrat (d=1,19 g/cm^3).

Se separă prin filtrare sarea de diazoniu și se dizolvă în 30 ml piridină și apoi se picură în porțiuni mici sub agitare la 0°C peste soluția BMP ce conține 2,31 g (0,01 moli) BMP în 50 mL piridină. Se continuă agitarea 1 oră, se alcalinizează amestecul de reacție cu amoniac concentrat, se lasă 12 h în repaos și apoi se precipită azoderivatul cu HCl concentrat. După recristalizare se obține o pudră de culoare roșu-intens, insolubilă în apă și solubilă în solvenți organici obișnuiți.

Tabelul 1

REZULTATELE ANALIZELOR ELEMENTARE, PUNCTELE DE TOPIRE, ASPECTUL

Compuşi	C%	H%	N%	S%	P.T.°C	Aspect
1. ($C_{19}H_{17}N_5O_2S$) (B M A Fen Py)	(60,15)* 61,05	(4,48)* 5,00	(18,46)* 18,10	(8,44)* 8,40	285	portocaliu
2. ($C_{19}H_{15}N_5O_4S$) (B M A H Py)	(55,74) 55,00	(3,66) 4,10	(17,11) 17,02	(7,82) 8,00	294	roşu-orange
3. ($C_{24}H_{18}N_6O_2S$) (B M A A F Py)	(63,43) 62,98	(3,96) 4,20	(18,50) 18,80	(7,04) 7,22	315	orange
4. ($C_{17}H_{13}N_5O_2S$) (B M A H F P)	(58,11) 59,01	(3,70) 4,00	(19,94) 19,95	(9,11) 9,30	247	roşu-brun
5. ($C_{21}H_{15}N_5OS$) (B M A N P)	(65,45) 65,40	(3,89) 4,15	(18,18) 18,25	(8,31) 8,55	285	brun-închis
6. ($C_{21}H_{15}N_5O_5S_2$) (B M A A N S P)	(52,39) 53,10	(3,11) 3,70	(14,55) 14,50	(13,30) 13,63	320	roşu-intens

* (calculat) experimental

Tabelul 2

ATRIBUIRILE BENZILOR DIN SPECTRELE IR (CM^{-1}) ALE AZODERIVAŢILOR SINTETIZAŢI

			Compuşi			
Atribuiri	(1) BMAFen Py	(2) BMAHP Py	(3) BMAAF Py	(4) BMAHFP	(5) BMANP	(6) BMAANSP
ν (C=O)	1660	1675	1680	1665	1686	1690
ν (CN)+ν(N=N)	1605	1615	1615	1610	1615	1620
ν_{as} (N=N)	1410	1445	1455	1430	1465	1475
ν_{as}(C-O-C)	1200-1275	-	-	-	-	-
ν_{sim}(C-O-C)	1020	-	-	-	-	-
νOH fenolic	3550	3555	3560	3550	3540	3555
δ OH fenolic	1230	1225	1235	1220	1225	1230
ν(C=O) esteri	-	1280 1060	-	-	-	-
ν(C=O) amidă	-	-	1655	-	-	-
δ NH +ν CN	-	-	1550	-	-	-
νCN + δ NH	-	-	1320	-	-	-
ν_{as} SO_2	-	-	-	-	-	1355
ν_{sim} SO_2	-	-	-	-	-	1150
ν S-O	-	-	-	-	-	690

Rezultate şi dicuţii

Rezultatele analizelor elementare (tabelul 1) atestă formula moleculară notată în paranteză la fiecare dintre azoderivaţii sintetizaţi. Punctele de topire (tabelul 1) susţin puritatea azoderivaţilor.

Spectrele de vibraţie (tabelul 2) prezintă benzi caracteristice cuplantei care au fost atribuite conform datelor din literatură [6,7]. La 1690-1660 cm^{-1} apare banda caracteristică ν(C=O) pirazolonic, iar benzile puternice din regiunile 1620-1605 cm^{-1} şi 1475-1410 cm^{-1} au fost atribuite ν(C=N) + ν(N=N) respectiv ν_{as}(N=N). Poziţia acestor benzi este influenţată de natura substituenţilor din nucleul aromatic. Deplasarea lor spre numere de undă mici este cauzată de o creştere a suprapunerii orbitalilor moleculari din sistemul -N=N- [6].

Benzile caracteristice frecvenţelor de grup ale diazotanţilor pun în evidenţă prezenţa grupării etoxi prin benzile ν_{as}(C-O-C) la 1200-1275 cm^{-1} şi ν_{sim}(C-O-C) la 1020-1075 cm^{-1}; a grupării esterice benzoat prin ν(C-O) la 1250-1300 cm^{-1}; gruparea amidică substituită apare reprezentată prin trei benzi caracteristice ν(C=O) 1655 cm^{-1}; δ(NH) + ν(C-N) 1550 cm^{-1}, ν(C-H) + δ(N-H) la 1300 cm^{-1}; gruparea sulfonică a fost identificată prin benzile $\nu_{as}(SO_2)$ 1340-1355 cm^{-1}, $\nu_{sim}(SO_2)$ 1150-1165 cm^{-1} şi ν(S-O) 600-700 cm^{-1}. Apar în spectrul IR şi benzi caracteristice pentru OH fenolic în jur de 3550 cm^{-1} şi 1140-1230 cm^{-1}.

În spectrul electronic al azoderivaţilor (tabelul 3) apar benzi datorate tranziţiilor n—>π*; π—>π*. Se remarcă grupările N=N şi C=N ale căror benzi sunt observate în jur de 387 şi respectiv 325 nm, iar inelele aromatice apar în domeniul 270-260 nm. Benzile au foat atribuite conform datelor de literatură [8].

Formulele structurale propuse în schema 1 au fost atestate şi de spectrele RMN. Se prezintă mai jos rezultatele obţinute pentru doi dintre compuşii sintetizaţi: RMN (DMSO deuterat) TMS etalon intern:

Tabelul 3

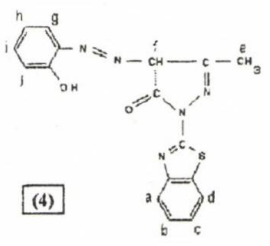
ATRIBUIREA BEZILOR UV/VIS (NM) ALE AZODERIVAȚILOR

Atribuiri	Compuși					
	(1) BMAFen Py	(2) BMAHP Py	(3) BMAAF Py	(4) BMAHFP	(5) BMANP	(6) BMAANSP
n→π* N=O	340	360	355	365	370	387
π →π*	240	245	240	245	255	250
C=N n→π*	300	310	300	315	320	325
inele aromatice	240	260	255	260	265	270
C=O pirazolonic	210	210	210	215	220	230

Tabelul 4

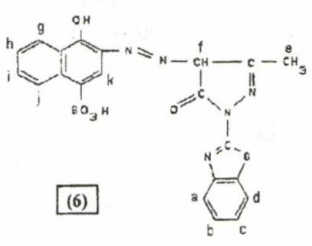
DATELE DE DIFRACȚIE DE RAZE X ALE AZODERIVAȚILOR 5-PIRAZOLONEI

(1) (BMAFen Py)		(3) (BMAAF Py)		(5) (BMAN P)	
dA°	I %	dA°	I %	dA°	I %
15,171	24	-	-	14,166	100
13,218	16	11,712	97	-	-
-	-	9,6833	43	-	-
7,5322	11	7,5432	60	-	-
-	-	6,7017	100	6,6075	43
-	-	6,4261	43	-	-
6,3171	70	-	-	-	-
5,8466	24	-	-	-	-
-	-	5,5348	28	-	-
5,3304	100	-	-	-	-
5,0121	5	-	-	-	-
4,8534	18	-	-	-	-
-	-	4,3886	26	4,2740	30
-	-	3,9287	36	-	-
-	-	3,8204	43	-	-
-	-	3,7578	55	-	-
3,5484	18	3,6462	48	3,4969	80
3,3897	91	3,3323	100	-	-
3,3178	77	-	-	-	-
3,2689	34	-	-	-	-
3,1680	20	3,1736	72	-	-
-	-	3,1199	79	-	-
3,0333	9	-	-	-	-
-	-	2,7869	26	-	-



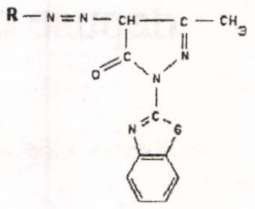
(4)

δ_a = 7,94 ppm	J_{ab} = 7,7 Hz
δ_b = 7,30 ppm	J_{cd} = 7,9 Hz
δ_c = 7,43 ppm	J_{ac} = 1 Hz
δ_d = 7,80 ppm	J_{bd} = 1 Hz
δ_e = 2,40 ppm	J_{cb} = 7,6 Hz
δ_f = 5,45 ppm	J_{gh} = 7,9 Hz
$\delta_g \cong \delta_h \cong \delta_I \cong \delta_j$ = 7,39	J_{hi} = 0,9 Hz
	J_{gj} = 0,9 Hz



(6)

δ_a = 7,94 ppm	J_{ab} = 7,7 Hz
δ_b = 7,30 ppm	J_{ac} = 1 Hz
δ_d = 7,80 ppm	J_{ac} = 1 Hz
δ_e = 2,40 ppm	J_{bd} = 1 Hz
δ_f = 5,45 ppm	J_{cb} = 7,6 Hz
$\delta_g \cong \delta_h \cong \delta_I \cong \delta_j$ = 7,39	J_{gi} = 0,9 Hz
δ_g = 7,06 ppm	J_{gj} = 0,9 Hz
δ_h = 6,39 ppm	J_{hi} = 7,9 Hz
δ_I = 7,35 ppm	J_{hj} = 7,9 Hz



R = 1-*p*-C_6H_4-OC_2H_5; 2-C_6H_3-*o*-OH-*p*-$COOCH_3$; 3-*p*-C_6H_4-$CONHC_6H_5$; 4-C_6H_4-*o*-OH; 5-α-naftil; 6-acid 1-hidroxi-4-naftalen-sulfonic

Formulările structurale ale azoderivaților pirazolonici sintetizați

Atribuirile s-au făcut în conformitate cu [9].

Rezultatele spectrului de raze - X (tabelul 4) atestă prezența compușilor sintetizați în stare pură, cu aspect amorf și sugerează posibilitatea obținerii unor cristale ce pot face obiectul de studiu prin optică neliniară.

Concluzii

Studiul de față prezintă sinteza și caracterizarea în stare solidă și în soluție a unui număr de șase derivați azoici noi ai 5-pirazolonei. Analizele fizico-chimice efectuate atestă formulele moleculare și structurale prezentate în schema 1. Compușii sintetizați vor face obiectul de studiu al testărilor privind importanța lor practică și domeniul de aplicabilitate.

Bibliografie

1. BARNIKOV, G., Chem. Ber., nr. 100, 1967, p. 1661
2. ELGUERO, J. și JACQUIER, R., Bull. Soc. Chim. Fr., nr. 8, 1966, p. 2832
3. BARNIKOV, G. și STRICKAM, I., Z. Chem., nr. 20, 1980, p. 258
4. REED, J. și EISENBERGER, P., J. Amer. Chem. Soc., nr. 100, 1978, p. 2375
5. EMANDI, A. și MAIOR, O., Rev. Chim. (București), nr. 3, 1994, p. 179
6. LEWIS, G.E., Tetrahedron, nr. 10, 1960, p. 129
7. ABDEL-MEGEED, M.F., Kolor. Ert., nr. 1, 1987, p. 2
8. BÜYÜKTAS, S.B., Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., **24**, nr. 7, 1994, p. 1179
9. SIBERG, J., Spectrometria RMN a compușilor organici, Ed. Dacia Cluj-Napoca, 1978, p. 56

Intrat în redacție: 20.01.1995

GHEORGHE MARCU
VIOLETA IONESCU

Compoziția filmelor de PbS depuse chimic

C.Z.: 541.13

This paper studies the composition and structure of the chemically deposited, thin lead sulphide films, from alkaline baths containing lead salts (II), thiourea and hydroxylamine hydrochloride.

The films are made up of three lead sulphide, with an average width of 0.4166 μm. The composition, the lead and sulphur concentrations respectively, were determined by chemical methods while the structure was established by X-ray, diffraction. The films obtained contain 14% S^{-2} as compared to the stoichiometric content of 13.37%. The lead content is of 76.08% versus the stoichiometric content of 86.63%. The p-type conduction corresponds to the experimental one, because of the lead shortage.

The electrical and photoelectrical properties of the studied films were also determined.

The deposited PbS films have semiconductive properties and are photosensitive to IR radiations.

Proprietățile semiconductoare ale filmelor de PbS sunt foarte mult influențate de compoziția și modul de obținere ale peliculelor, pregătirea suportului și tratările la care sunt supuse ulterior filmele.

Astfel, filmele de PbS obținute prin evaporare în vid, în ale căror spectre de transmisie FTIR nu se evidențiază picuri de absorbție, care să arate prezența unor impurități [1], nu prezintă proprietăți semiconductoare.

În cadrul filmelor obținute prin depunere chimică se evidențiază prin spectrometrie FTIR prezența unor impurități în compoziția peliculelor [1], aceste filme prezentând proprietăți semiconductoare.

La temperatura camerei o concentrație foarte mică de impurități (în cazul particulelor bor 0,001% în siliciu) determină o creștere a conductibilității de 100 de ori față de cea corespunzătoare stării pure [2].

Referiri directe la determinarea stoichiometriei filmelor de PbS nu sunt în literatură.

Cercetările privind stabilirea stoichiometriei materialelor semiconductoare sunt dificile, necesitând aplicarea unor metode fizico-chimice de analiză [3]. Nonstoichiometria sulfurii de plumb de puritate 99,9999%, după tratare cu vapori de S, la temperatura de 923 și 1073 K a fost determinată printr-o metodă voltampermetrică [3].

După Pascal [4] sulfura de plumb divalent poate să se prezinte într-un domeniu larg de compoziții (compoziția ideală fiind PbS), putând exista un exces de sulf sau un exces de plumb. Defectele de structură create prin această deviație de la compoziția ideală sunt responsabile de proprietățile semiconductoare ale galenei. Sulfura de plumb îmbogățită în sulf se comportă ca un semiconductor de tip *p*, ceea ce înseamnă că acesta conține acceptori de electroni constituiți de lacunele de plumb. Sulfura de plumb îmbogățită puternic în plumb se comportă ca un semiconductor de tip *n* la care centrii donori de electroni sunt atomii interstițiali de plumb [4].

Prof. dr. GHEORGHE MARCU, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj-Napoca, ing. VIOLETA IONESCU, Institutul de Chimie Raluca Ripan, Cluj-Napoca

Aceste două mecanisme de conducție se pare că se suprapun la cristalele care au o compoziție stoichiometrică ideală și chiar la cele care sunt ușor îmbogățite în plumb [4].

Filmele care conțin o cantitate mai mare de plumb în straturile apropiate de suprafață și prezintă o distribuție mai bună a elementelor de-a lungul straturilor au o fotosensibilitate mai mare [5].

Filmele de PbS cu luciu metalic au rețea cu structură cubică și conductibilitate de tip *p*. Când sunt încălzite, structura lor și implicit conductibilitatea se modifică ireversibil la 60-80°C. În urma tratării conductibilitatea devine de tip *n*. Conductibilitatea trece printr-un minim pentru punctul de tranziție [6].

În filmele de PbS este pus în evidență sulfatul de plumb, acesta se poate determina cantitativ prin titrare spectrofotometrică [7;8], cu $BaCl_2$ în prezență de timolftalexon.

Prin FTIR s-a pus în evidență prezența în filmele de PbS depuse chimic, a hidroxidului și carbonatului de plumb [1].

Nu este exclus ca în mare parte fotosensibilitatea să fie influențată de prezența în film a diferitelor impurități [9] caracteristice filmelor precipitate chimic.

Studiind spectrele de transmisie în IR, în domeniul 6-25 μm, ale unor astfel de filme Kitaev și colaboratorii [9] au pus în evidență grupărilor -OH și -C≡N, acestea având maximele de absorbție în domeniul 3600 și respectiv 1900-2100 cm^{-1}.

Biller și Vertsner [10] au pus în evidență prezența cianamidei de plumb în filmelor de PbS depuse chimic din soluții alcaline de Pb (II) și tiouree. Impuritățile pot fi eliminate prin creșterea concentrației alcaliilor în soluție dar nu peste anumită valoare deoarece nu are loc formare de filme dacă această concentrație este prea mare. Prezența cianamidei de plumb și a oxizilor în compoziția filmelor de PbS îmbunătățește aderența filmelor la suport [10].

Rahim și West [11] au determinat ionii de sulfură printr-o metodă de absorbție, bazată pe compusul de culoare verde care se formează atunci când ionii de sulfură sunt tratați în soluții amoniacale cu Fe(III) și un exces de acid nitrilotriacetic. Acest procedeu se poate aplica pentru concentrații ale sulfurii cuprinse între 8-1200 ppm. Ionii de selenură sunt singurii ioni care jenează această determinare dintre alți șaptesprezece ioni studiați.

V.D. Podrughina și L.L. Kunin au elaborat o metodă de determinare a oxigenului în peliculele de PbS prin reducere cu hidrogen. Metoda elaborată permite determinarea separată a cantității de O_2 legat în probă, a celui adsorbit și a apei [12].

În acest context s-a considerat importantă aprofundarea studiilor privind compoziția filmelor de sulfură de plumb.

Scopul acestei lucrări a fost determinarea stoichiometriei filmelor de PbS depuse chimic, alături de determinarea proprietăților electrice și fotoelectrice ale filmelor pentru care s-a determinat stoichiometria.

Partea experimentală

Modul de obținere a filmelor de PbS

Pe lamele de sticlă cu dimensiuni de 7,5 x 2,5 x 1 mm, cântărite în prealabil se depun filme de PbS formate din trei straturi. S-au utilizat soluții de peliculizare proaspăt preparate care conțin $Pb(NO_3)_2$ 1,4 . 10^{-2} M; $SC(NH_2)_2$ 5,7 . 10^{-2} M; NaOH 0,15 M; NH_2OH . HCl 4,1 . 10^{-2} M [13]. Soluțiile au fost preparate cu apă bidistilată, reactivii au fost de puritate p.a.

Perioada de inducție caracteristică procesului de depunere chimică a fost de 15 min, timpul de depunere pentru fiecare strat a fost de 30 min, la o temperatură de 25°C. Între depunerile succesive peliculele se spală cu apă bidistilată. Plăcuțele peliculizate au fost uscate în etuvă timp de 30 min la 110°C fiind cântărite ulterior, determinându-se astfel cantitatea de sulfură de plumb depusă pe fiecare lamelă în parte.

Determinarea concentrației în plumb a filmelor de PbS

Plumbul s-a determinat complexometric prin titrare cu EDTA 0,01 M în prezență de tartrat de sodiu și potasiu, soluție tampon amoniac-clorură de amoniu la *p*H = 9 în prezența indicatorului ERIO-T [14]. Având în vedere faptul că se lucrează cu concentrații mici de plumb și ținând cont de faptul că etilendiaminotetraacetatul disodic reacționează și cu alte metale în afară de plumb, s-a considerat necesară efectuarea unei titrări pe o probă oarbă, care să conțină aceiași reactivi ca probele de PbS, cu excepția ionilor de plumb. Volumul de soluție consumat de proba oarbă a fost scăzut din volumul de soluție de EDTA consumat de proba propriu-zisă. Acest consum se explică prin faptul că reactivii folosiți conțin în cantități mici impuritățile metalice.

Pentru determinarea plumbului direct din peliculă se dizolvă o cantitate cunoscută de PbS depusă pe plăcuțe de sticlă în 5 mL HCl 8,5 N pe baie de apă.

Lamelele se spală după dizolvarea completă a PbS cu o cantitate cunoscută de apă bidistilată în vasul în care s-a efectuat dizolvarea, după care soluția rezultată se aduce spre sec pe baia de apă. După răcire se adaugă 10 mL soluție de tartrat de sodiu și potasiu 1M și 5 mL soluție tampon amoniac-clorură de amoniu. Se trece soluția obținută într-un balon cotat de 50 mL.

Din balonul cotat se iau cote părți de 15 mL la care se adaugă 3,5 mL soluție tartrat de sodiu și potasiu 1 M, 2 mL soluție tampon și se titrează cu EDTA 0,01 M în prezența indicatorului ERIO-T până când soluția titrată virează de la roz la albastru.

Determinarea concentrației în sulf a filmelor de PbS

Sulful s-a determinat iodometric [14].

Modul de lucru la această determinare a fost următorul: peste lamelele peliculizate cu PbS care conțin PbS s-au adăugat 25 mL soluție I_2 10^{-2} N și 7 mL soluție HCl 8,5 M. Vasul în care s-a făcut determinarea s-a acoperit cu o sticlă de ceas și s-a lăsat o oră agitându-se din când în când. După dizolvarea completă a sulfurii de plumb, soluția rezultată se aduce la balon cotat de 50 mL. Din această soluție se iau cote părți de 10 mL și se titrează excesul de iod cu tiosulfat de sodiu 10^{-2} N în prezența soluției de amidon 1% care se adaugă după decolorarea parțială a soluției, spre sfârșitul titrării ca indicator (viraj de la albastru închis la incolor).

Măsurarea rezistenței electrice

S-au măsurat rezistențele pe pătrat la întuneric și la iluminare.Pentru măsurarea rezistențelor s-au aplicat contacte pe bază de pastă de argint conductoare preparată la Institutul de Chimie Raluca Ripan din Cluj-Napoca. Determinările s-au făcut cu ajutorul multimetrului tip E 0302 (IAEMI-București) [8].

Rezultate și discuții

Determinarea grosimii filmelor

Grosimea filmelor s-a determinat prin metoda microcântăririi, după Mahlman, [15], cunoscând densitatea sulfurii de plumb $d_{PbS} = 7,5$ g/cm^3.

Densitatea peliculei depuse diferă de densitatea materialului în stare masivă, aceasta mai ales în cazul straturilor dielectrice care se obțin uneori cu porozitate mare. În cazul metalelor, pentru grosimi cuprinse între 200-500 Å densitatea stratului depus diferă numai cu 5% de cea a materialului masiv [16,17].

Această metodă a microcântăririlor pentru determinarea grosimilor filmelor de PbS a fost utilizată și de alți autori printre care Müller, Danilov și Jan In-Gui [18].

În tabelul 1 sunt prezentate masele unei serii de 6 plăcuțe, înainte de peliculizare, după peliculizare, precum și cantitățile de PbS depuse pe fiecare lamelă în parte, suprafața și grosimea filmului de PbS.

Grosimea medie a filmelor de PbS depuse chimic este de 0,4166 μm.

Tabelul 1

MASELE LAMELELOR DE STICLĂ ÎNAINTE ȘI DUPĂ PELICULIZARE, MASA DE PbS DEPUSĂ, SUPRAFAȚA FILMULUI DE PbS ȘI GROSIMEA ACESTUIA

Nr. probă	Masa lamelă, g	Masa lamelă cu PbS, g	Masa PbS depus, g	Suprafața filmului, cm^2	Grosime film, μm
1	5,7145	5,7245	0,0100	28,75	0,4637
2	5,7789	5,7883	0,0094	27,29	0,4592
3	5,7826	5,7911	0,0085	30,42	0,3725
4	5,7718	5,7814	0,0096	29,90	0,4280
5	5,7933	5,8017	0,0084	30,16	0,3713
6	5,8367	5,8457	0,0090	29,64	0,4048

Tabelul 2
CONCENTRAȚIA ÎN PLUMB A FILMELOR DE PbS

Nr. probă	1	2	2
Pb %	76,22	76,05	75,97

Tabelul 3
CONCENTRAȚIA ÎN SULF A FILMELOR DE PbS

Nr. probă	1	2	2
S %	14,08	14,13	14,00

Măsurarea grosimii filmelor prezintă o mare importanță atât în studiul proprietăților lor fizico-structurale, cât și pentru diferite aplicații.

Grosimea filmelor reprezintă un parametru geometric și fizic important, controlabil și măsurabil direct [19].

Compoziția filmelor de PsS

Pentru o evaluare cantitativă a compoziției filmelor de PbS depuse chimic s-a determinat direct de pe peliculă concentrația în sulf și plumb a PbS.

Concentrația în plumb a filmelor de sulfură de plumb

Plumbul s-a determinat complexometric prin titrare cu EDTA 0,01 M.

S-au făcut, în prealabil, determinări pe soluții pure de azotat de plumb produs de Reactivul București care nu specifică concentrația minimă garantată.

S-a determinat concentrația de plumb pentru probe de PbS preparate în condiții identice în același vas de reacție.

Rezultatele acestor determinări sunt prezentate în tabelul 2.

Făcând media valorilor din tabelul 2 se obține valoarea de 76,08% pentru concentrația plumbului.

Conținutul teoretic de plumb în sulfura de plumb pură, stoichiometric este de 86,63%. Conținutul de plumb în filmul depus chimic este mai mic cu 10,54% față de conținutul teoretic.

Concentrația în sulf a filmelor de PbS

În urma determinărilor iodometrice ale sulfului din filmele de PbS depuse chimic s-au obținut rezultatele prezentate în tabelul 3.

În medie sulfura de plumb depusă chimic conține 14,10% S față de 13,37% S care este conținutul în sulf al sulfurii de plumb pură stoichiometric.

Sulfura de plumb depusă chimic supusă analizei conține 76,08% și 14,10% S față de conținutul teoretic din sulfura de plumb pură stoichiometrică care este de 86,63% Pb și 13,37% S. Are în exces sulf, este deci un semiconductor de tip *p*. Acest fapt a fost pus în evidență și în mod experimental, determinându-se prin metoda electrodului cald o conductivitate de tip p [20].

Componenții principali Pb și S constituie 90,18% din compoziția filmului, restul, de 9,91%, sunt produși secundari ai reacției de obținere a sulfurii de plumb, înglobați în film, în procesul de formare al filmului.

Conform datelor din literatură aceste impurități pot fi hidroxizi, oxizi, carbonați și cianamidă de plumb [1,9,10].

Determinarea structurii filmelor de PbS

Proprietățile structurale ale filmelor de PbS s-au studiat prin difracție de raze X. S-a lucrat cu un goniometru de raze X pentru pulberi cristaline tip HZG-3 montat pe o instalație model TUR-M-61 [8].

Spectrul de difracție obținut este prezentat în figura 1.

Parametrii structurali calculați din spectrul prezentat sunt redați în tabelul 4.

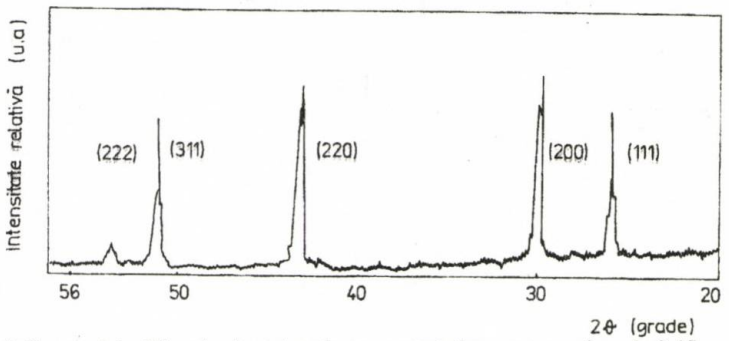


Fig. 1. Spectrul de difracție al unei probe reprezentative, cu o grosime de 0,45μm, înregistrat cu radiația CuK_α ($\lambda = 1,54178$ Å)

Tabelul 4

PARAMETRII STRUCTURALI AI FILMULUI DE PbS CALCULAȚI DIN SPECTRUL DIN FIGURA 1

d, Å		Intensitate relativă	Indicii Müller, hkl	2θ (grade)	
Standard	Experimental			Standard	Experimental
3,429	3,426	84	111	25,984	26,0
2,969	2,946	100	200	30,098	30,1
2,099	2,000	57	220	43,094	43,2
1,790	1,760	35	311	51,020	51,0
1,714	1,720	16	222	53,457	53,5
1,484		10	400	62,593	
1,362		10	331	68,943	
1,327		17	420	71,032	
1,212		10	422	78,995	

Identificarea se face cu ajutorul fișei 5-592 din J.C.P.D.S. utilizând relația Bragg.

Din datele obținute se trage concluzia că filmul depus prin metoda prezentată în lucrare are o structură cristalină.

Caracteristicile electrice și fotoelectrice ale filmelor de PbS

S-au determinat caracteristicile electrice și fotoelectrice ale filmelor de PbS pentru care s-a cercetat compoziția.

Pentru măsurarea acestor caracteristici pe suprafața filmului s-au aplicat contacte de pastă de argint, după care s-a măsurat rezistența electrică pe pătrat la întuneric $R_{\square d}$ și același parametru la iluminare de 10 mV/cm^2 respectiv $R_{\square i}$.

S-a calculat și fotosensibilitatea filmelor, S, considerată ca raportul:

$$S = \frac{R_{\square d} - R_{\square i}}{R_{\square i}} = \frac{\Delta R}{R_{\square i}} \quad [21, 22]$$

Măsurătorile s-au făcut la temperatura ambiantă. Iluminarea s-a realizat cu o lampă cu filament de wolfram. Datele obținute sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

CARACTERISTICILE ELECTRICE ŞI FOTOELECTRICE ALE FILMELOR DE PbS, MĂSURATE PE DIFERITE PORŢIUNI ALE PLĂCUŢEI

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$R_{\square d}$ KΩ/□	17	16	20	17	16	16	19	18	17	16	15	20
$R_{\square i}$ KΩ/□	13	12	14	12	11	11	14	13	12	11	10	13
$S = \frac{\Delta R}{R_{\square i}} \cdot 10^2$	30,76	33,33	42,89	41,66	45,45	45,45	35,71	46,15	41,66	45,45	50	53,84
S'	54,14	65,24	98,66	95,72	125,46	132,73	101,90	52,63	102,56	102,43	82,23	101,39

Din datele prezentate în tabelul 5, comparând rezistenţele la întuneric pentru diferite zone ale plăcuţei $R_{\square d}$, se observă faptul că acest parametru are valori apropiate, ceea ce sugerează faptul că filmul are o grosime relativ constantă pe toată suprafaţa plăcuţei. Valorile fotosensibilităţii obţinute sunt satisfăcătoare. Fotosensibilitatea s-a îmbunătăţit printr-un tratament termic adecvat, S' din tabelul 5 fiind fotosensibilitatea după tratamentul termic timp de o oră la 90°C.

Concluzii

S-au determinat prin metoda microcântăririi grosimile filmelor de PbS depuse chimic. Grosimea medie a filmelor este de 0,41 μm (pentru condiţiile de obţinere prezentate).

S-a stabilit faptul că PbS este un semiconductor de tip *p* având în exces sulf. Compoziţia filmelor este 76,08% Pb şi 14,10% S faţă de compoziţia PbS pură stoichiometrică care este de 86,63% Pb şi 13,37% S.

Pe baza spectrului de difracţie de raze X s-a stabilit faptul că PbS are o structură policristalină.

În urma determinării rezistenţei pe pătrat a filmelor pe diferite zone ale peliculei de PbS, parametru care are valori apropiate, s-a tras concluzia că grosimea filmului depus este relativ uniformă.

Filmele de PbS obţinute prezintă proprietăţi fotoconductoare remarcabile după cum ilustrează măsurătorile de fotosensibilitate.

Bibliografie

1. NAŞCU, C., POP, I., IONESCU, V. şi VOMIR, V., Studia Univ. Babeş-Bolyai Chemia, **XXXVII**, nr. 1-2, 1992, p. 55
2. ZET, Gh. şi URSU, D., Fizica stării solide, aplicaţii în inginerie, Ed. Tehnică, 1989, p. 219
3. VIDREVICH, M.B., SLINKINA, M.V., KITAEV, G.A., JUKOOSKI, V. M. şi HODES, M. Ya., Izv. Akad. Nauk., URSS, Neorg. Mater., **19**, nr. 8, 1983, p. 1257
4. BÉVILLARD, P., FAIVRE, R., GODFRIN, A., LAMANCEAU, B., PASCAL, P. şi TCHAKIRIAN, M., Nouveau traitée de chimie minérale, Ed. Masson et Cie, **8**, 1963, p. 659
5. KOVALEV, A.N., MANYAKHIN, F.I., PARKHOMENKO, Yu. N. şi MENSHIKOV, O.D., Poverkhnost, **II**, 1987, p. 90
6. VERTSNER, V.N., Izv. Akad. Nauk, URSS, Seria Fiz., **23**, 1959, p. 673
7. KUSNETSOV, Y. K., SIMANOGOVA, I.V. şi ZAHAROV, E.K., Zhur. Analit. Khim., **44**, nr. 2, 1989, p. 225
8. POP, I., IONESCU, V., NAŞCU, C., VOMIR, V., GRECU, R. şi INDREA, I., Thin Solid Films, în curs de apariţie
9. SKARNAKOV, L.G., KITAEV, G.A. şi MIROLIUBOV, V.R., Zhur. Prikl. Spektrosk., **47**, nr. 2, 1987, p. 237
10. BILLER, L.N., VERTZNER, V.N., DAVYDOV, M.S., KASNYREV, V.S. şi TIHOMIROV, G.P., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Seria Fizic, **30**, 1966, p. 799
11. RAHIN, S.A., WEST, T.S., Talanta, **17**, 1970, p. 851
12. PODRUGHINA, V.D. şi KUNIN, L.L., Zavod. Lab. **56**, nr. 6, 1990, p. 4
13. NAŞCU, C., VOMIR, V.I., IONESCU, V., POP, I., Rev. Roum. Chim., **40**, nr. 2, 1995, p. 127
14. LITEANU, C., Chimie analitică cantitativă, Volumetria, Ediţia a doua, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1959, p. 324, 538
15. MAHLMAN, G.W., Phy. Rev., **103**, 1956, p. 1619
16. HARTMAN, T.E., J. Vac. Sci. Techn., **2**, 1965, p. 239
17. WOLTER, A.R., J. Appl. Phys., **36**, 1965, p. 2377
18. MULLER, R.L., DANILOV, A.V. şi YAN In-GUI, Zhur. Prikl, Khim., **34**, 1961, p. 71
19. SPÎNULESCU, I., Fizica straturilor subţiri şi aplicaţiile acestora, Ed. Ştiinţifică Bucureşti, 1975, p. 44
20. NICULA, Al., Fizica semiconductorilor şi aplicaţii, Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, 1975, p. 358
21. NAIR, M.T.S., NAIR, P.K., ZINGARO, R.A. şi MEYERS, E.A., J. Appl. Ehys., **75**, 1994, p. 1557
22. NAIR, M.T.S., NAIR, P.K., ZINGARO, R.A. şi MEYERS, E.A., J. Appl. Phys., **74**, 1993, p. 1879

Intrat în redacţie: 8.V.1996

CONSTANTIN MIHAILCIUC
NICOLAE BONCIOCAT
LILIANA IVANOV
TANȚA SPĂTARU

Sisteme electrochimice izoterme obținute prin cuplarea în serie, în circuit închis, a unor interfețe dintre două soluții electrolitice nemiscibile

I. Energetica interfeței dintre două soluții electrolitice nemiscibile în circuit deschis

C.Z.: 541.135.2

In this paper the free-energy coupling of ion transfer (and electron transfer) from a qualitative point of view is studied. The main role of the hydrophilicity-hidrophobicity balance of the transferable ion is emphasized. The equilibrium distribution of an ionic redox couple in a two-phase system can be controlled by using appropriate common counterions, or indifferent electrolytes. The "mixed potential" behaviour of the electrical tension of an ITIES with at least two transferable ions is considered.

Interfața dintre două soluții electrolitice nemiscibile (ITIES: interface between two immiscible electrolyte solutions) este foarte răspândită și comună în natură. Din punct de vedere științific ea a constituit un obiect timpuriu de studiu pentru electrochimie și constituie astăzi un sistem folosit în bioelectrochimie pentru modelarea membranelor biologice și pentru studierea proceselor electrochimice ce decurg la aceste membrane biologice. O altă direcție importantă de studiu a ITIES a constituit-o celulele galvanice lichide care conțin cel puțin o astfel de interfață. Primele cercetări [1,2] au privit aspecte bioelectrochimice, iar dezvoltarea ulterioară a cercetărilor a fost extrem de controversată. Evident, s-a observat [3,4] că celulele lichide cu o singură ITIES, aflate în situație de echilibru și conținând electrozi reversibili în ambele faze, nu sunt un subiect de interes deoarece, indiferent de compoziția lor chimică, tensiunea electromotoare este fie nulă (dacă electrozii sunt reversibili în raport cu același ion), fie nenulă, dar constantă (dacă electrozii sunt revesibili în raport cu ioni diferiți) [5,6].

În legătură cu tensiunea electrică a ITIES s-a arătat [7] că orice ion existent într-un astfel de sistem bifazic, chiar în cantități foarte mici, acționează ca un ion formator de tensiune electrică a interfeței.

În această lucrare se va discuta energetica ITIES, analizată prin prisma contribuției ionilor electrolitului redox și a ionilor electrolitului indiferent ca premisă în formarea unor inele lichide conținând două astfel de interfețe create în sisteme bifazice aflate la echilibru și care inele lichide constituie sisteme electrochimice ce generează tensiune electromotoare nenulă. Entalpia liberă standard de transfer al ionilor dintr-o fază în alta a sistemului bifazic și concentrațiile ionilor transferabili determină situația de echilibru a sistemului bifazic.

Partea teoretică

Tensiunea electrică a ITIES. Dependența de natura ionilor prezenți

Rolul principal în stabilirea tensiunii electrice a ITIES îi revine entalpiei libere standard de transfer a ionilor transferabili. Vor fi analizate două situații: a) în absența electrolitului indiferent când tensiunea electrică a ITIES este determinată de speciile ionice redox sau de acestea și contraionul comun; b) când există și electrolit indiferent care poate influența sau nu tensiunea electrică a ITIES.

Chim. CONSTANTIN MIHAILCIUC, prof. dr. ing. NICOLAE BONCIOCAT, chim. LILIANA IVANOV și chim. TANȚA SĂTARU, Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Electrochimie și Materie Condensată, Centrul de Cercetări Electrochimice București

a) În absența electrolitului indiferent

1) Speciile ionice redox transferabile, contraioni comuni în fiecare fază dar netransferabili

Fie sistemul electrochimic:

$$Pt/O(c_O^I)/R(c_R^I)\ ,X_1(c^I)\ ,I\,/\,II\ ,X_2(c^{II})\ ,O(c_O^{II})/R(c_R^{II})/Pt \qquad (1)$$
ITIES

în care sunt îndeplinite următoarele condiții energetice:

$$\Delta G_{tr,X_1}^{0,I\to II} \gg o,\quad \Delta G_{tr,X_2}^{0,I\to II} \ll 0 \qquad (2)$$

$$\Delta G_{tr,O}^{0,I\to II}\ ,\quad \Delta G_{tr,R}^{0,I\to II} > sau < 0 \qquad (2')$$

ceea ce înseamnă că X_1 și X_2, contraionii comuni, în fiecare fază, ai speciilor ionice redox, nu sunt transferabili prin ITIES. Tensiunea electrică a ITIES se obține din condiția de egalitate a potențialelor electrochimice, aplicată pentru fiecare ion transferabil, între cele două faze.:

$$\tilde{\mu}_O^I = \tilde{\mu}_O^{II}\ ,\qquad \tilde{\mu}_R^I = \tilde{\mu}_R^{II} \qquad (3)$$

când rezultă:

$$g_{ITIES\ ,O/R}(ech) = g_{O/R}^{0,II} - g_{O/R}^{0,I} + \frac{RT}{zF}ln\left(\frac{c_O^{II}c_R^I}{c_O^I c_R^{II}}\right)_{ech} = \frac{\Delta G_{tr,O}^{0,I\to II} - \Delta G_{tr,R}^{0,I\to II}}{zF} + \frac{RT}{zF}ln\left(\frac{c_O^{II}c_R^I}{c_O^I c_R^{II}}\right)_{ech} \qquad (4)$$

unde:

$$g_{ITIES} = \phi_I - \phi_{II} \qquad (5)$$

$$\Delta G_{tr,i}^{0,I\to II} = \mu_i^{0,II} - \mu_i^{0,I} \qquad (5')$$

$$O + ze^- \Leftrightarrow R;\ z = z_O - z_R \qquad (5'')$$

În această situație, g_{ITIES} e determinat de echilibrul de contact între cuplul redox O/R din faza I și din faza II. La interfață nu are loc o reacție de transfer de electroni, iar continuitatea electrică este realizată prin transferul speciilor ionice redox prin ITIES.

2) Speciile ionice redox transferabile, contraion comun în ambele faze și transferabil

Fie sistemul electrochimic:

$$Pt/O(c_O^I)/R(c_R^I)\ ,X(c^I)\ ,I\,/\,II\ ,X(c^{II})\ ,O(c_O^{II})/R(c_R^{II})/Pt \qquad (6)$$

în care sunt îndeplinite condițiile (2') și

$$\Delta G_{tr,X}^{0,I\to II} > sau < 0 \qquad (7)$$

adică și contraionul comun X e transferabil, în plus, el este același în ambele faze. De această dată tensiunea electrică a ITIES este determinată atât de transferul speciilor ionice ale cuplului redox cât și de transferul contraionului comun care interferă în realizarea distribuției de echilibru prin balanța hidrofilicitate-hidrofobicitate. În această situație apare un cuplaj [8] între transferul ionic și transferul electronic prin ITIES, continuitatea electrică fiind asigurată atât prin transferul ionic, cât și prin transferul electronic [9,10]. Prin ITIES, în circuit deschis, curentul net este nul, dar curenții individuali în sensul I—>II și în sensul II—>I au componente ionice și/sau electronice. Figura 1 arată cazul unei astfel de cuplări pentru un contraion cu balanța hidrofilicitate-hidrofobicitate dezechilibrată.

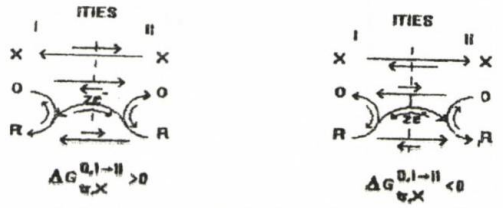


Fig. 1. Cuplarea transfer ionic-transfer electronic/ionic prin ITIES pentru un cation X în funcție de entalpia lui liberă standard de transfer ($z_X>0$; z_O, $z_R<0$)

În această situație, tensiunea electrică a ITIES este:

$$g_{ITIES,\,O/R,\,X}(ech) = g^{0,II}_{O/R} - g^{0,I}_{O/R} + \frac{RT}{zF} ln\left(\frac{\bar{c}^{II}_O \bar{c}^{I}_R}{\bar{c}^{I}_O \bar{c}^{II}_R}\right)_{ech} \tag{8}$$

în termenul logaritmic intervenind alte concentrații ca urmare a cuplării transferului ionic și al transferului electronic/ionic. Evident cele două tensiuni electrice ale ITIES, date de relațiile Nernst (4) și (8) sunt diferite între ele. În plus, relația (8) arată că tensiunea electrică a ITIES depinde atât de cuplul redox prin natura și concentrația lui, cât și de contraionul comun prin natura acestuia, balanța hidrofilicitate-hidrofobicitate fiind determinată de interacția ion-solvent formator al fazei.

b) În prezența electrolitului indiferent

1) Speciile ionice redox transferabile, contraionii comuni în fiecare fază și ionii electrolitului indiferent din fiecare fază netransferabili

Fie sistemul electrochimic:

$$Pt/O(c^I_O)/R(c^I_R)\ , X_I(c^I),\ \ (C_1A_1)\,(c^I_{ei}), I/\!/II\ , C_2A_2(c^{II}_{ei})\ , X_2(c^{II}),\ \ O(c^{II}_O)/R(c^{II}_R)/Pt \tag{9}$$

în care sunt îndeplinite condiția (2') și

$$\Delta G^{0,I\to II}_{tr,X_1}\ ,\ \Delta G^{0,I\to II}_{tr,C_1A_1} \gg 0; \qquad \Delta G^{0,I\to II}_{tr,X_2}\ ,\ \Delta G^{0,I\to II}_{tr,C_2A_2} \ll 0 \tag{10}$$

Tensiunea electrică a ITIES în acest sistem bifazic este dată de relația (4), deoarece nu există nici o interacțiune între transferul speciilor ionice redox prin ITIES și ceilalți ioni care sunt strict netransferabili.

2) Speciile ionice redox transferabile, contraion comun și ioni ai electrolitului comuni în ambele faze transferabili

Fie sistemul electrochimic:

$$Pt/O(c^I_O)/R(c^I_R)\ , X\ (c^I), CA(c^I_{ei}), I/\!/II\ , CA(c^{II}_{ei})\ , X(c^{II})\ , O(c^{II}_O)/R(c^{II}_R)/Pt \tag{11}$$

în care acționează pe lângă condițiile (2') și (7) și condiția:

$$\Delta G^{0,I\to II}_{tr,C^+}\ ,\ \Delta G^{0,I\to II}_{tr,A^-}\ > sau < 0 \tag{12}$$

Presupunând doar două din situațiile posibile

$$\Delta G^{0,I\to II}_{tr,C^+} + \Delta G^{0,1\to II}_{tr,A^-} > 0, \text{ ambele pozitive} \tag{13}$$

și respectiv:

$$\Delta G^{0,I\to II}_{tr,C^+} + \Delta G^{0,1\to II}_{tr,A^-} < 0, \text{ ambele negative} \tag{13'}$$

atunci cuplările transfer ionic-transfer electronic / ionic interferente sunt descrise în figura 2.

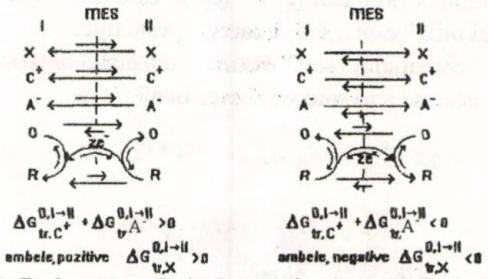


Fig. 2. Cuplarea transfer ionic-transfer electronic/ionic prin ITIES pentru un cation X și ionii C^+ și A^- ai electrolitului indiferent CA, în funcție de entalpiile lor libere standard de transfer ($z_X>0$; $z_O, z_R<0$)

Tensiunea electrică a ITIES este

$$g_{ITIES,O/R,X,CA}(ech) = g^{0,II}_{O/R} - g^{0,I}_{O/R} + \frac{RT}{zF} ln \left(\frac{\bar{c}^{II}_O \bar{c}^{I}_R}{\bar{c}^{I}_O \bar{c}^{II}_R} \right)_{ech} \quad (14)$$

și ea va depinde de balanța hidrofilicitate-hidrofobicitate a tuturor ionilor prezenți, fiind, de exemplu, dependentă de natura electrolitului indiferent CA și de concentrația acestuia. Evident, cele două tensiuni date de relațiile Nernst (4) și (14) nu sunt egale între ele.

Tensiunea electrică a ITIES. Dependența de concentrația ionilor prezenți

Tensiunea electrică a ITIES este determinată de toți ionii transferabili prezenți în sistem. Această tensiune, dacă ITIES este privită ca un electrod, și într-un sistem bifazic care evoluează spre echilibru în circuit deschis, are semnificația unui "potențial mixt" [11] g^m_{ITIES}.

$$g^m_{ITIES}(t) = \sum_{k=1}^{n} t_k(t)\, g_{k,rev}(t) \quad (15)$$

unde

$$g_{k,rev}(t) = \frac{\Delta G^{0,I\to II}_{tr,k}}{z_k F} + \frac{RT}{z_k F} ln \frac{c^{II}_k(t)}{c^{I}_k(t)} \quad (15')$$

iar numărul de transport de reacție [12] este:

$$t_k(t) = \frac{|i_k(t)|}{\sum |i_k(t)|} \quad (15'')$$

i_k fiind densitatea de curent a reacției de electrod ce modelează transferul speciei ionice k prin interfață. Evident, i_k este proporțional cu i^o_k care, la rândul ei, este proporțională cu produsul $(c^I_k)^{1-\alpha}(c^{II}_k)^{\alpha}$ prin i^{oo}_k. Când concentrația totală a ionului transferabil l în sistemul bifazic este mică sunt mici și concentrațiile sale în fiecare fază și prin urmare e mic și i^o_l și deci și i_l. Conform relației (15") este mic și $t_l(t_l \to 0)$ și, ca atare, dacă densitățile standard ale curenților de schimb i^{oo}_k sunt de același ordin de mărime, ponderea cu care $g_{l,rev}$ intervine în formarea "potențialului mixt" este mică. Tensiunea electrică a ITIES este controlată de ceilalți ioni

$$g^m_{ITIES}(t) = \sum_{k=1}^{n} t_k(t)\, g_{k,rev}(t); \qquad c_k \gg c_I \quad (16)$$

Din contră, dacă concentrația totală a ionului transferabil l în sistemul bifazic și concentrațiile sale în fiecare fază sunt mari rezultă că i^o_l este mare și deci și i_l este mare. Ponderea, dată de relația (15"), cu care $g_{l,rev}$ intervine în formarea "potențialului mixt" este mare ($t_l \to 1$) și tensiunea electrică a ITIES este controlată în special de ionul l.

$$g^m_{ITIES}(t) \cong g_{I,rev}(t) \quad , \quad c_1 \gg c_k \quad (16')$$

Dacă ionul l nu este transferabil, produsul $(c_l^I)^{1-\alpha}(c_l^{II})^{\alpha}$ este foarte mic și, prin urmare, contribuția lui $g_{l,rev}$ la formarea "potențialului mixt" este mică deoarece t_l este mic.

Când se atinge echilibrul, "potențialul mixt" devine o tensiune electrică de echilibru a ITIES și în funcție de relațiile (16) sau (16'), această tensiune va fi exprimată fie de:

$$g_{ITIES}(eq) \cong g_{k,rev} \quad , \quad c_k \gg c_l \tag{17}$$

fie de

$$g_{ITIES}(eq) \cong g_{l,rev} \quad , \quad c_l \gg c_k \tag{17'}$$

unde, evident, toate tensiunile reversibile au evoluat spre valorile finale când sistemul bifazic a ajuns la echilibru.

Concluzii

Tensiunea electrică a ITIES este dependentă de natura ionilor transferabili prin balanta hidrofilicitate-hidrofobicitate a acestora (ce intervine prin entalpiile libere standard de transfer care apar în expresia tensiunii electrice standard) și de concentrațiile ionilor transferabili (care apar în expresia (15) a "potențialului mixt" al tensiunii electrice a ITIES (i.e., atât în numerele de transport t_k, cât și în tensiunile electrice Nernst, $g_{k,rev}$))

$$g_{ITIES}(ech) = f(\Delta G_{tr,k}^{0,I\to II}, c_k^I, c_k^{II}, k: O, R, X, C^+, A^-) \tag{18}$$

Dacă pentru ionii transferabili sunt îndeplinite condițiile (prin * sunt notate concentrațiile inițiale totale în sistemul bifazic, i.e., înainte de realizarea distribuției între cele două faze)

$$c_O^*, c_R^*, c_X^* \gg c_{C^+}^*, c_{A^-}^* \tag{19}$$

respectiv după realizarea distribuției:

$$c_O^I, c_O^{II}, c_R^I, c_R^{II}, c_X^I, c_X^{II} \gg c_{C^+}^I, c_{C^+}^{II}, c_{A^-}^I, c_{A^-}^{II} \tag{19'}$$

atunci tensiunea electrică a interfeței:

$$g_{ITIES}(ech) = f(\Delta G_{tr,k}^{0,I\to II}, c_k^I, c_k^{II}, k: O, R, X) \tag{18'}$$

este determinată de speciile ionice redox și de contraionul lor comun (aflat la o concentrație molară de câteva ori mai mare decât cele ale speciilor ionice redox, din cauza faptului că speciile ionice redox au sarcini electrice egale cu ±1, ±2,....).

Dacă pentru ionii transferabili sunt îndeplinite condițiile (considerațiile de mai sus în legătură cu concentrațiile fiind și aici valabile):

$$c_O^*, c_R^*, c_X^* \ll c_{C^+}^*, c_{A^-}^* \tag{20}$$

respectiv:

$$c_O^I, c_O^{II}, c_R^I, c_R^{II}, c_X^I, c_X^{II} \ll c_{C^+}^I, c_{C^+}^{II}, c_{A^-}^I, c_{A^-}^{II} \tag{20'}$$

atunci tensiunea electrică a interfeței

$$g_{ITIES}(ech) = f(\Delta G_{tr,k}^{0,I\to II}, c_k^I, c_k^{II}, k: C^+, A^-) \tag{18''}$$

este determinată de speciile ionice generate de electrolitul indiferent.

Folosind electroliți indiferenți diferiți dar aceiași electroliți redox se pot modifica proprietățile energetice ale interfeței. Cuplarea în serie, într-un inel lichid, a două astfel de interfețe înzestrate energetic în mod diferit prin folosirea în fiecare caz a unui alt electrolit indiferent, având fiecare altă balanță hidrofilicitate-hidrofobicitate, reprezintă o sursă de tensiune electromotoare.

Bibliografie

1. NERNST, W., Z. Phys. Chem., **6**, 16, 1890; **8**, 110, 1891; **9**, 27, 1892
2. NERNST, W. și RIESENFELD, E. H., Ann Physics **8**, 600, 1902
3. DAVIES, J.T. și RIDEAL, E.K., Can. J. Chem., **33**, 1956, p. 947
4. ADAM, N.K., The Physics and Chemistry of Surface, Oxford, 1941
5. BRODSKY, A.I., Physical Chemistry, Goskhimizdat, Moscova, **4**, 1948
6. IZGRARYSKOV, N.A. și GORBACHOV, S.V., Course of Theoretical Electrochemistry, Goskhimizdat, Moscova, 1951
7. VERWEY, E.J.W. și NIESSEN, K.F., Phil. Mag., **28**, 1939, p. 435
8. KAKIUCHI, T., Electroch. Acta, **40**, nr. 18, 1995, p. 2999
9. RUFF, I. și FRIEDRICH, V.J., J. Chem. Phys., **75**, 1971, p. 3297
10. BOTAR, L. și RUFF, I., Chem. Phys. Lett, **149**, 1988, p. 99
11. BONCIOCAT, N., Rev. Chim. (București) , nr. 2, 1993, p. 137
12. BONCIOCAT, N. "Electrochemistry and Applications", Dacia Europa-Nova, Timișoara, 1996, p. 109

Intrat în redacție: 19 VI 1997

Destinată atât specialiștilor din cercetare, cât și celor care lucrează nemijlocit în producție, ***REVISTA DE CHIMIE****, singura publicație de acest gen din țară, va publica în continuare studii și comunicări privind cercetarea științifică românească în chimie, aplicarea rezultatelor cercetării în producție și eficiența acesteia, teme de inginerie chimică și de utilaje, precum și o gamă bogată și diversă de informații despre evoluția chimiei pe plan mondial*

MIRELA GHEORGHIȘOR

Experimentări privind obținerea telururii de plumb de uz optic

C.Z.: 661.8...592

Lead telluride was prepared from the elements by the vertical modified Bridgman technique.
The deviation from stoichiometry is relatively small, i.e. < 1%.
The products of each experiment were investigated by X - ray diffractometry.

În prezent telurura de plumb (PbTe) își găsește multe domenii de utilizare cum ar fi: producerea de ferestre laser, cu modulator electro-optic în domeniile infraroșu, dispozitive piezoelectronice, obținerea celulelor solare și a detectorilor nucleari. Una din cele mai promițătoare aplicații a PbTe o constituie fotodiodele cu strat subțire.

Telurura de plumb este caracterizată de energii mici între benzile de conducție și de absorbție, ceea ce determină fotoconductivitatea în IR [1].

Măsurătorile de absorbție optică indică pentru telurura de plumb domeniul de 2,5-15 μm la temperaturile: 300, 200 și 85 K [2].

Telurura de plumb este similară, în ceea ce privește proprietățile chimice, cu sulfura de plumb și prezintă proprietăți semiconductoare.

Este aproape insolubilă în apă și în soluții de acizi diluați HCl și H_2SO_4. Dizolvarea în acid azotic este ușoară. Când este încălzită în aer telurura de plumb este oxidată.

Se descompune ca semiconductor de tipul "n" sau "p" în funcție de componentul care este în exces. Telurura de plumb manifestă conductivitate la temperaturi scăzute.

Amestecul de teluride $Pb_xSn_{1-x}Te$ prezintă efect tunel la lungimi de undă laser sub temperaturi și presiuni variabile.

Organoplumb teluridele sunt foarte rare și se restrâng de fapt la $(C_6H_5)_3\ Pb_2Te$ (p.t. 129°C) și sarea de litiu $(C_6H_5)_3PbTeLi$.

Procesul de sinteză al telururii de plumb la temperaturi diferite este asociat cu studiul proprietăților structurale și electrice [3].

Scopul principal al cercetării a fost elaborarea unui proces tehnologic de obținere a telururii de plumb de înaltă puritate pentru acoperiri optice în vid.

Metodele de obținere a telururilor metalice sunt mai multe în funcție de domeniul de aplicabilitate și în funcție de proprietăți: a) topire direct din elemente; b) topire cu exces de telur și volatilizarea excesului prin reducerea presiunii; c) trecerea vaporilor de telur peste metal încălzit în atmosfera de gaz inert; d) reducerea la temperatura ridicată a compușilor oxidici corespunzători cu hidrogen sau amoniac [4].

Partea experimentală

Lucrarea studiază posibilitatea de obținere a telururii de plumb prin sinteză direct din elemente. Aceasta se înscrie pe linia procesului de pirosinteză controlată a unui compus binar, având un punct de topire semnificativ mai înalt decât al acestora, la o temperatură mai joasă decât temperatura de topire a

Chim. MIRELA GHEORGHIȘOR, S.C. MATPUR S.A., București

compusului.

Materialele prime utilizate pentru sinteza telururii de plumb au fost metalele: plumb (Pb) şi telur (Te) cu un conţinut nu mai mic de 99,999%.

Pentru obţinerea purităţii corespunzătoare la S.C. MATPUR S.A., materiile prime se purifică astfel:

- plumb printr-un procedeu combinat: purificare chimică urmată de topire zonală cu un număr mare de treceri;

- telur de asemenea printr-un procedeu combinat: purificare chimică urmată de aplicarea topirii zonare în hidrogen sau gaz inert.

Metalele iniţiale Pb şi Te sunt supuse decapării astfel: - pentru plumb: soluţie apă deionizată: HNO_3=1:6; - pentru telur soluţie: HCl:EtOH = 1:10, în vederea îndepărtării impurităţilor.

Elementele au fost cântărite în proporţii stoechiometrice la cantităţile de :10, 20 şi 25 g.

Rezultate şi discuţii

Lucrările de laborator au fost efectuate cu Pb şi Te de înaltă puritate ce s-au obţinut la S.C. MATPUR S.A..

În tabelul 1 se prezintă condiţiile experimentale utilizate. Pe baza analizelor efectuate asupra probelor experimentale privind, în principal, stoechiometria produsului şi structura cristalografică, se consideră optime următoarele rezultate:

- temperatura de palier - 920°C;
- durata de palier 10 h;
- răcire lentă a fiolei;
- mărimea şarjei: 10-30 g.

De remarcat faptul că s-au obţinut rezultate corespunzătoare în ambele situaţii;

a) în cuptor vertical tubular, când agitarea s-a efectuat prin vibraţie;

b) în instalaţie tip TDK - 40 modificată, când agitarea s-a efectuat prin rotaţie.

Produsul obţinut a fost supus următoarelor analize:

a) difracţie de raze X pentru identificarea produsului prin structura sa cristalografică;

b) analiza stoechiometrică;

c) analiza conţinutului de impurităţi;

d) determinarea granulaţiei.

a) Spectrele de raze X obţinute sunt caracteristice telururii de plumb (fig. 1).

Tabelul 1

DATE EXPERIMENTALE PRIVIND OBŢINEREA TELURURII DE PLUMB

Proba PbTe	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6
grame Pb	6.18	6.18	18.54	18.54	10.5	18.54
grame Te	3.82	3.82	11.46	11.46	6.5	11.46
lungime fiola cuart [mm]	260	300	210	210	220	260
diametru fiola [mm]	13	13	11	11	11	13
temperatura de lucru [°C]	910	910	920	920	920	920
ore de palier [h]	10	8	10	10	10	10
instalatia	TDK 10 rot/min	cuptor tubular	cuptor tubular	TDK 10 rot/min	cuptor tubular	cuptor tubular
eroare analiza stochiometrica	0.7	0.08	0.8	-	0.5	0.8
lungime lingou obţinut [mm]	11	17	70	-	40	70
observatii	racire in instalatie	racire lenta	racire in instalatie	racire in instalatie	racire lenta	racire in instalatie

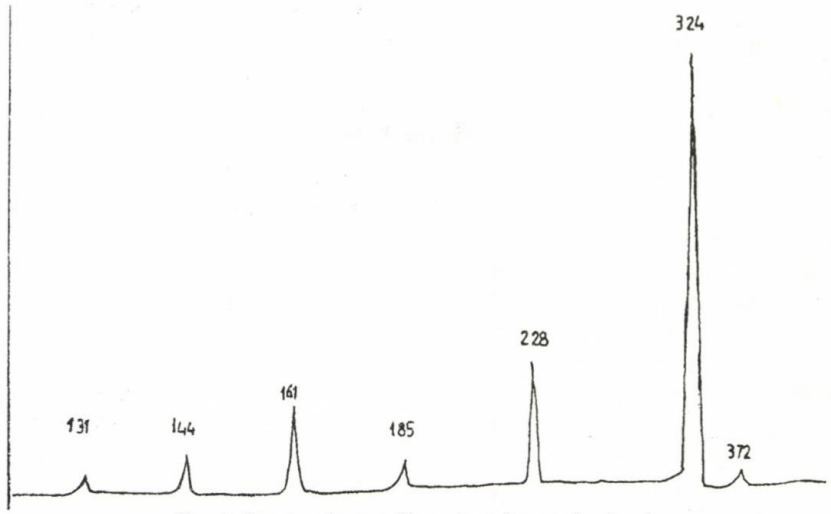


Fig. 1. Spectre de raze X pentru telurura de plumb

Tabelul 2
ANALIZA STOECHIOMETRICĂ A PbTe - SINTETIZATE

Proba	PbTe - M1	PbTe - M2	PbTe - M3	PbTe - M4	PbTe - M5	PbTe - M6
analiza [%] - Pb	62.50	61.74	61.72	61.70	61.70	61.70
abatere [%] - Pb	0.7	0.06	0.08	0.08	0.1	0.08
analiza [%] - Te	37.50	38.26	38.28	38.30	38.30	38.28
abatere [%] - Te	0.70	0.06	0.07	0.10	0.10	0.07

Picurile obținute au fost atribuite telururii de plumb. Nu au fost puse în evidență cantități nereacționate de telur și plumb, ceea ce denotă că reacția a fost completă, de asemenea nu au fost puse în evidență picuri corespunzătoare TeO_2 sau diversele forme de oxid ale plumbului ceea ce arată că elementele inițiale au fost foarte pure și nu a avut loc o impurificare a produsului în timpul reacției, datorită vidului înalt din fiolă.

b) Principiul metodei de analiză stoechiometrică a telururii de plumb constă în executarea dezagregării acide umede.

Telurul este redus cu hidrazina și determinat gravimetric, iar plumbul este dozat tot gravimetric sub formă de sulfat de plumb. Analiza stoechiometrică prezintă, de asemenea, date concludente privind formarea telururii de plumb. După cum rezultă din tabelul 2 abaterea procentelor gravimetrice a elementelor componente de la valorile stoechiometrice se încadrează în eroarea metodei de maximum 0,5-0,7%.

c) Conținutul de impurități metalice (Fe, Mg, Zn, Cd, Au, Ag, Cr, Ni, Cu) se determină prin spectrofotometrie de absorbție atomică în flacără.

Metoda constă în aducerea impurităților în soluție prin dezagregarea acidă a probelor și apoi determinarea lor prin absorbție atomică în flacără aer-acetilenă; folosind metoda adaosurilor standard.

d) Pentru determinarea granulației se utilizează o mașină vibratoare pentru site granulometrice tip IAUC cu temporizare.

Verificarea granulației produsului se face prin sitare pe site granulometrice standard de 3,5 μm și 0,7 μm timp de 3 min.

Se iau 100 g de produs și se trec pe sita de 3,5 μm și apoi pe cea de 0,7 μm, produsul se consideră corespunzător calitativ dacă îndeplinește următoarele condiții:

- reziduul pe sită de 3,5 μm: %;
- reziduul pe sită de 0,7 μm: min 95%.

Concluzii

Experimentările efectuate până în prezent au arătat posibilitatea sintezei telururii de plumb de puritate 4N-5N necesară pentru depuneri optice în vid.

Reacția a fost completă în condițiile prezentate în lucrare.

Sinteza pe această cale este mai simplă decât sinteza pe cale chimică, posibilitatea de contaminare a produsului cu impurități nedorite, în cursul sintezei fiind foarte redusă.

Bibliografie

1. *** Appl. Phys. Lett., **62**, nr. 8, 1993, p. 885; CA **118**, 134935 x
2. *** Infrared Phys., **31**, nr. 6, 1991, p. 571; CA **116**, 115901a
3. *** Mater. Sci. Monogr., 66C, 1991, (Ceram today 2157-64); CA **116**, 97067b
4. CHIZIKOV, D.M. și SCHASTLIVYI, V.P., Telluri Telluridy, Nauka Publishing House, Moscova, 1966, p. 763

Intrat în redacție: 23 VIII 1995

ABONAMENTE LA:

CHIMINFORM DATA S.A.,

București, Calea Plevnei nr. 139, sector 6, tel: (01) 637 65 00 / 100

sau (01) 637 25 93, Fax: (01) 222 91 65

HORIA F. POP
COSTEL SÂRBU

Regresie fuzzy
II. Cazul punctelor extreme (outliers)

C.Z.:
Five algorithms for data analysis are evaluated and compared with fuzzy regresion for their a to resist abilities outliers in small data sets. These, methode included ordinary least squares regression, median - based robust regression and an iteratively reweighed least squares method. Based on these as well as other resuts, the conclusion is that the fuzzy regression approach is best suited for the calibration in analytical chemistry.

Așa cum este bine știut [1-4], majoritatea determinărilor instrumentale necesită calcularea parametrilor funcției liniare de calibrare pe baza, de cele mai multe ori, a unui număr redus de standarde analitice. Parametrii de calibrare (panta și intercepția) se bazează în mod obișnuit pe un număr de măsurări mai mic de zece adesea patru sau cinci puncte. Dificultatea care apare în cele mai multe situații se datorează punctelor extreme (outliers).

Un punct extrem (outlier) se definește ca acel punct din setul de date, care conduce la o valoare reziduală semnificativ mai mare comparativ cu nivelul erorilor de măsurare. Rezultatele obținute cu ajutorul metodelo celor mai mici pătrate obișnuită vor fi puternic influențate de prezența punctelor extreme. De aceea, în astfel de cazuri, se vor obține estimații eronate ale pantei și intercepției. Dependența puternică a parametrilor de regresie, în cazul metodei celor mai mici pătrate de prezența punctelor extreme se datorează presupunerii unei distribuții gaussiene. Aceasta înseamnă că, cu cât un punct este mai "abătut" cu atât influența acestuia va fi mai puternică [5-7].

În literatura statistică au apărut metode robuste și/sau rezistente, capabile să depășească aceste dificultăți, permițând obținerea unor parametri neafectați de prezența punctelor extreme [8-10]. Aceste metode se bazează, în general, pe principiul verosimilității maxime (estimatori de tip M), combinarea liniară a statisticii ordinii (estimatori de tip L), ordinea rangului setului de date (estimatori de tip R) sau tehnici de filtrare recursive. Cu toate acestea, în cazurile cu mai multe puncte extreme și în lipsa informației apriori nu reiese cu claritate care dintre aceste metode este cea mai potrivită.

În această lucrare, rezultatele obținute folosind metoda de regresie fuzzy descrisă în [11], au fost comparate cu cele realizate aplicând metodele de regresie bazate pe statistica medianei sau metoda celor mai mici pătrate ponderată succesiv. Aceste metode, discutate recent în chimia analitică, sunt considerate dintre cele mai eficiente.

Considerații teoretice

Metoda celor mai mici pătrate obișnuită (MCMMPO) constă în minimizarea sumei pătratelor reziduurilor. În cazul regresiei cu o singură variabilă, acestea sunt calvulate cu ajutorul expresiei $r_i = y_i - a_1 x - a_o$, unde r_i este reziduul corespunzător măsurării y_i, iar a_o și a_1 sunt intercepția, respectiv panta dreptei de calibrare. Metoda celor mai mici pătrate obișnuită presupune, printre altele, că erorile de măsurare sunt distribuite normal și, prin urmare, calitate parametrilor dreptei de regresie va fi puternic influențată de

Dr. HORIA F. POP, Universitatea "Babeș-Bolyai", Facultatea de Matematică și Informatică, Cluj-Napoca,
conf. dr. COSTEL SÂRBU, Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică

prezența punctelor extreme. Multe dintre metodele robuste și/sau rezistente depind mai puțin de violarea acestor restricții.

În 1950, Theil [12] a propus metoda unei singure mediane (MS), care estimează panta, a_1, ca mediana tuturor celor k pante obținute pentru toate cele C^2_n perechi de puncte (x_i, y_i),

$$a_1 = \text{med}(y_j - y_i) / (x_j - x_i), \qquad 1 \le i \le j \le n \tag{1}$$

După ordonarea celor k pante se poate obține mediana acestora care, va fi egală cu media pantelor corespunzătoare lui $k/2$ și respectiv $k/2+1$ dacă k este par, iar dacă k este impar, atunci panta dreptei va fi cea corespunzătoare rangului $(k+1) / 2$.

Intercepția, a_o, se calculează ca mediana intercepțiilor obținute cu ajutorul acestei pante robuste pentru toate punctele:

$$a_o = \text{med}(y_i - a_1 x_i), \qquad i = 1,2,3 \quad , n \tag{2}$$

Siegel [13] a îmbunătățit metoda unei singure mediane prin introducerea unui estimator ce ia în considerare toate combinările posibile dintre perechile de puncte. În cazul acestei metode, numită metoda medianei repetate (MR), panta și, respectiv, intercepția se calculează după relațiile:

$$a_1 = \text{med med } (y_j - y_i) / (x_j - x_i), \qquad i = 1,2,3....., n; \qquad j \neq 1 \tag{3}$$

$$a_o = \text{med}(y_i - a_1 x_i), \qquad i = 1,2,3....., n \tag{4}$$

Așa cum se poate ușor observa, mai întâi se calculează mediana celor $(n-1)$ pante obținute între punctul i și toate celelalte puncte j $(j \neq i)$, adică med $a_1(i,j)$. Aceasta se repetă pentru toate punctele i $(i = 1,n)$. Mediana celor n mediane obținute, adică med (med $a_1(i,j)$), va fi mediana repetată. Intercepția, a_o, se va calcula în același mod ca și în cazul metodei unei singure mediane.

O altă metodă importantă de regresie robustă este metoda celor mai mici pătrate ale medianei (MCMMPM) propusă de către Rousseeuw și colaboratorii [14]. Această metodă se bazează pe minimizarea medianei pătratelor reziduurilor. Valorile estimate ale parametrilor funcției liniare de regresie sunt obținute prin minimizarea expresiei:

$$\min \text{med } (y_i - a_1 x_i - a_o)^2 \tag{5}$$

Algortimul de calcul cuprinde, practic, următorii pași:

P1. Se calculează dreptele dintre toate perechile de puncte posibile. Pentru n puncte se vor obține Cn^2 estimații ale parametrilor a_o și respectiv a_1.

P2. Pentru fiecare dintre aceste drepte se calculează pătratul reziduurilor corespunzătoare tuturor punctelor.

P3. Se reține dreapta pentru care mediana pătratelor reziduurilor este minimă.

Metoda celor mai mici pătrate ponderată succesiv (MCMMPPS), introdusă în chimia analitică de către Phillips și Eyring [15], se bazează pe ponderarea succesivă a datelor conform următoarelor condiții:

$w_i = (1-(r_i / cS)^2)^2$ dacă $|r_i| < cS$, sau se consideră 0 pentru toate celelalte cazuri; w_i este factorul de ponderare, r_i, reprezintă valoarea reziduală, S mediana valorilor $|r_i|$, iar c este o constantă ce poate lua valorile 6 sau 9. După fiecare iterație se calculează noi ponderi, iar algoritmul va continua până când diferența de la un pas la altul este suficient de mică. În acest mod datele extreme (outlying) primesc succesiv, la fiecare iterație, ponderi din ce în ce mai mici.

Rezultate și discuții

Trei cazuri relevante în ceea ce privește efectul punctelor extreme asupra calității funcției de regresie liniară vor fi analizate prin metodele discutate mai sus, iar rezultatele obținute vor fi comparate cu cele furnizate de către metoda fuzzy de regresie propusă ca o alternativă optimă în astfel de discuții. Exemplul 1 și 2 se referă la două seturi de date analizate prin metodele robuste bazate pe statistica medianei de către Massart și colaboratorii [4] și respectiv Danzer [16]. Rezultatele obținute au scos în evidență superioritatea metodei celor mai mici pătrate a medianei și inadecvanța metodei celor mai mici pătrate obișnuită. Datele de calibrare sunt prezentate în tabelul 1, iar rezultatele analizei de regresie în tabelul 2.

Tabelul 1

DATELE DE CALIBRARE ANALIZATE ÎN EXEMPLUL 1 [4] ȘI 2 [16], RESPECTIV EXEMPLUL 3 [15]

Exemplul 1		Exemplul 2		Exemplul 3	
x_i	y_i	x_i	y_i	x_i	y_i
0,0	0,0	1,0	2,467	1,0	1,1
1,0	1,1	2,0	3,633	2,0	2,0
2,0	2,0	3,0	4,700	3,0	3,1
3,0	3,1	4,0	8,200	4,0	3,8
4,0	3,8	5,0	6,967	5,0	6,5
5,0	10,0				

Tabelul 2

REZULTATELE PRIVIND ANALIZA DE REGRESIE PENTRU DATELE DIN TABELUL 1

Metoda	a_o	a_1	QC_1	QC_2	QC_3	QC_4	NQC_5	QC_6
Exemplul 1								
MCMMPO	-0,90	1,69	0,545	0,391	0,476	0,475	0,307	0,133
MS	0,00	1,03	0,474	0,249	0,844	0,652	0,002	0,857
MR	0,03	1,02	0,618	0,249	0,846	0,655	0,002	0,855
MCMMPM	0,00	1,03	0,474	0,249	0,844	0,652	0,002	0,857
MRF (α=0,05)	0,06	0,97	0,645	0,258	0,915	0,683	0,0006	0,877
Exemplul 2								
MCMMPO	1,36	1,12	0,149	0,135	0,190	0,190	0,164	0,268
MCMMPM	1,10	1,38	0,209	0,148	0,259	0,233	0,0007	0,881
MCMMPPS	1,10	1,40	0,207	0,147	0,255	0,231	0,0005	0,906
MRF (α=0,05)	1,12	1,36	0,201	0,143	0,249	0,227	0,0001	0,937
EXEMPLUL 3								
MCMMPO	-0,48	1,26	0,231	0,187	0,165	0,164	0,349	0,175
MCMMPM	0,20	0,90	0,195	0,142	0,312	0,274	0,005	0,829
MCMMPPS	0,19	0,92	0,179	0,133	0,288	0,258	0,004	0,769
MRF (α=0,01)	0,20	0,91	0,189	0,139	0,304	0,269	0,004	0,804

Datele din exemplul 3, arătate de asemenea în tabelul 1, au fost analizate prin metoda celor mai mici pătrare ponderată succesiv de către Phillips și Eyring [15], iar rezultatele obținute prin metodele robuste bazate pe statistica medianei au fost comparate de către Massart și colaboratorii [17] (tabelul 2).

În tabelul 2 sunt trecute, de asemenea, rezultatele obținute aplicând metoda de regresie fuzzy prezentată în detaliu în partea I [11]. Luând în considerare eficiența criteriilor de calitate, NQC_5 și mai ales NQC_6, privind funcția de regresie liniară, (discutate, de asemenea, în detaliu în prima parte a acestei serii),

acestea au fost calculate și folosite pentru compararea metodelor și în această lucrare. Criteriile de calitate QC_1-QC_4, însă, se dovedesc și în aceste cazuri contradictorii în ceea ce privește diagnosticarea calității funcțiilor de regresie. Astfel, analizând rezultatele prezentate în tabelul 2, se poate constata că metoda de regresie fuzzy apare ca cea mai bună. În toate exemplele, coeficientul de calitate NQC_5 are valoarea cea mai mică, iar coeficientul de calitate NQC_6 are valoarea cea mai mare, exceptând exemplul 3 în care metoda celor mai mici pătrate a medianei pare a fi cea mai potrivită. Trebuie subliniat, însă, că în acest caz diefrența dintre cele două funcții de calibrare se manifestă numai în ceea ce privește valoarea pantei, a_1=0,90 pentru MCMMPM și a_1 = 0,91 pentru MRF. Sesizarea unor diferențe așa de mici scoate, încă o dată, în evidență sensibilitatea și eficacitatea criteriilor de calitate propuse. Mai mult, valoarea acestora ilustrează foarte bine aprecierile făcute de autori, pe baza altor considerente, asupra funcțiilor de regresie analizate.

Concluzii

Metoda de regresie fuzzy, prezentată pe larg în prima parte a acestei serii, a fost comparată în această lucrare, cu metoda celor mai mici pătrate obișnuită, precum și cu cele mai cunoscute metode de regresie robustă considerate cele mai potrivite în cazurile cu puncte extreme (outliers). Rezultatele obținute, precum și multe altele analizate [18] ilustrează că, performanțele acestei metode depășesc pe cele ale metodelor robuste preferate în astfel de cazuri. Mai mult, spre deosebire de acestea din urmă, algortimul fuzzy nu elimină punctele extreme din estimarea parametrilor de regresie. Luând în considerare și rezultatele obținute în cazurile de heteroscedasticitate, se poate afirma că algoritmul "fuzzy 1 - linii generalizat" apare ca cea mai generală metodă de regresie liniară. Trebuie să subliniem, de asemenea, încă o dată, utilitatea coeficienților de calitate propuși, privind posibilitatea de a obține o măsură precisă, neechivocă și incontestabilă a calității funcției de regresie liniară (goodness of fit).

Bibliografie

1. AGTERDENBOS, J., Anal. Chim. Acta, **108**, 1979, p. 315
2. AGTERDENBOS, J., Anal. Chim. Acta, **132**, 1981, p. 127
3. RAJKO, R., Anal. Lett., **27**, 1994, p. 215
4. HU, Y., SMEYERS-VERBEKE. J. și MASSART, D.L., J. Anal. At. Spectrom., **4**, 1989, p. 605
5. MILLER, J.N., Analyst, **118**, 1993, p. 455
6. HU, Y., SMEYERS, VERBEKE, J. și MASSART, D.L., Chemom. Intell. Lab. Syst., **9**, 1990, p. 31
7. MOEN, M., GRIFFIN, K.J. și KALANTAR, A.H., Anal. Chim. Acta, **227**, 1993, p. 477
8. RUTAN, S.C. și CARR, W.P., Anal. Chim. Acta., **215**, 1988, p., 131
9. WOLTERS, R. și KATEMAN, G.J., Chemom., **3**, 1989, p. 329
10. VANKEERBERGHEN, P., VANDENBOSCH, C., SMEYERS-VERBEKE, J. și MASSART, D. L., Chemom. Intell. Lab. Syst., **12**, 1991, p. 3
11. SÂRBU, C. și POP, F.H. , Rev. Chim. (București), în curs de publicare
12. THEIL, H., Nederlandse Akademie voor Wetenschappen, Proc. Serie A, **53**, 1950, p. 386
13. SIEGEL, A.F., Biometrika, **69**, 1982, p. 242
14. ROUSSEEUW, P.J., J. Am. Stat. Assoc., **79**, 1984, p. 871
15. PHILLIPS, G.R. și EYRING, E.R., Anal. Chem., **55**, 1983, p. 1134
16. DANZER, K., Fresenius, Z., Anal. Chem., **335**, 1989, p. 869
17. MASSART, D.L., KAUFMAN, L., ROUSSEEUW, P. J. și LEROY, A., Anal.. Chim. Acta, **187**, 1986, p. 171
18. POP, F.H. și SÂRBU, C., Anal. Chem., **68**, 1996, p. 771

Intrat în redacție: 8 V 1996

MARIANA NIȚĂ
ANDREI CONSTANTIN
GEORGETA CHIRIAC
NICOLAE PALIBRODA

Folosirea cromatografiei de gaze cuplată cu spectrometria de masă pentru controlul calității produșilor obținuți la hidrocracarea catalitică a deșeurilor de polietilenă

C.Z.: 544.844

In the last years, the growth in the waste plastic materials quantity has required the research for new processes in order to retrieve these wastes with a view to obtaining oil products.

A gas-chromatographic method was developed for the qualitative and quantitative determination of liquid liquid fraction obtained in the hydrocracking process of the waste polyethylene materials.

A chromatron 18.3 as chromatography on a 24 m capillary column with OV 1 stationary phase, was used. H_2 was used as a carrier gas. The identification of the compounds has been realised by GC-SM coupling.

More than 130 C_6-C_{27} compounds were distinguished, the greatest quantity obtained being n-alcanes. A good precision, at a detection limit of less than 50 ppm, was obtained.

Cantitatea mereu în creștere a deșeurilor de materiale plastice, din ultimii ani, a impus găsirea de noi procedee, pentru valorificarea lor, în scopul obținerii de produse petroliere. Ca urmare a acestui fapt, în cadrul secției de cercetare ITEC-Brazi, s-a experimentat procedeul de hidrocracare catalitică a deșeurilor de polietilenă.

Procedeul utilizat a impus controlul analitic al fazei lichide rezultate în urma distilării produsului obținut la hidrocracarea catalitică a deșeurilor de polietilenă.

Lucrarea de față prezintă aplicarea metodei gaz-cromatografice, la controlul calității acestei faze.

Literatura de specialitate propune în acest scop diverse tehnici cromatografice:

-tehnica gaz-cromatografiei directe prin injectarea probei fără o pregătire prealabilă;

-tehnica gaz-cromatografiei însoțită de un procedeu complementar pentru reținerea compușilor aromatici și a olefinelor.

Diverși autori [1-4] au studiat compoziția produselor rezultate la piroliza și hidrogenarea termică a polipropilenei prin metode gaz-cromatografice directe, pe coloane capilare având ca faze staționare: dinonilftalat, squalan, apieson L , SE_{30}.

S-au identificat grupe de compuși până la C_{37} între care: *n*-alchene, izoalchene, alcani și izoalcani, compuși cicloalifatici, hidrocarburi aromatice. Kapoor V.B [5] și Muszynski J. [6] au folosit metode gaz-cromatografice directe pe coloane capilare cu OV_{17} și SE_{52}, ca faze staționare, pentru estimarea *n*-parafinelor și a olefinelor liniare terminale în gazul lampant și în produsele de piroliză a benzinei.

Alți autori [7-13] au folosit tehnica cromatografiei de adsorbție, prin fracționarea probei pe o coloană de sulfonare umplută cu Kieselgur impregnat cu H_2SO_4 40%, pentru îndepărtarea componentelor nesaturate, din probe de benzine sau uleiuri și lubrifianți, pentru a ușura identificarea componenților. Hidrocarburile nereținute de precoloană, alcani și naftene, au fost apoi determinate prin gaz-cromatografie pe coloane capilare de sticlă umplute cu OV_1 și SE_{54}, ca faze staționare. Krasnaja L.V. [14] și Malyska A.

Ing. MARIANA NIȚĂ, dr. ing. ANDREI CONSTANTIN, ing. GEORGETA CHIRIAC, Institutul de Tehnologie Chimică, Brazi; dr. fiz. NICOLAE PALIBRODA, Institutul de Tehnologie Izotopică și Moleculară Cluj-Napoca

[15] au folosit de asemenea, tehnica cromatografiei de adsorbție, pe Silicagel tratat cu H_2SO_4 uscat la 10°C, pentru separarea hidrocarburilor aromatice de cele saturate. Hidrocarburile aromatice, antrenate apoi cu alcool etilic sau izopropilic, sunt determinate prin iradiere cu UV timp de 5-7 min [14] sau spectrofotometrie în UV [15]. Shiomi Koichi [16] folosește, de asemenea, o precoloană de sulfonare, ca o tehnică complementară de reținere a olefinelor și a compușilor aromatici din probe de petrol, urmată de o metodă gaz-cromatografică, de înaltă rezoluție, pe coloane capilare, bazată pe sistemul de procesare a datelor.

Având în vedere modul cum este tratată această problemă în literatura de specialitate, laboratorul noastru a optat pentru tehnica gaz-cromatografiei directe.

S-a elaborat o metodă gaz-cromatografică (GC) de determinare calitativă și cantitativă a fracțiilor lichide obținute în procesul de hidrocracare catalitică a deșeurilor de polietilenă. S-a folosit o coloană capilară din cuarț, cu o lungime de 24 m, umplută cu OV_1 ca fază staționară.

Partea experimentală

Produsul obținut la hidrocracarea catalitică a deșeurilor de polietilenă a fost distilat în intervalul de temperatură cuprins între 20-350°C. Faza lichidă rezultată la distilare a fost analizată în vederea determinării calitative a compușilor necunoscuți.

Identificarea compușilor s-a realizat prin tehnica cromatografiei de gaze cuplată cu spectrometria de masă, în condițiile indicate în tabelul 1 punctul A. În tabelul 2 sunt redați compușii identificați în acest mod. Timpii de reținere a acestor compuși sunt cei obținuți utilizând banca de date a spectrometrului de masă.

Separarea cantitativă s-a realizat în cadrul laboratorului nostru prin gaz-cromatografie, folosind aceeași fază lichidă ca și la identificarea compușilor. S-a lucrat în condițiile indicate în tabelul 1 punctul B.

Tabelul 1

CONDIȚII DE ANALIZĂ PRIN GAZ-CROMATOGRAFIE CUPLATĂ CU SPETCROMETRIA DE MASĂ

Nr. crt.	Condiții de lucru	U.M.	A	B
			Cuplaj gaz-cromatografie*-spectrometru de masă	Gaz-Cromatografie**
1	Coloana capilară		cuarț	cuarț
2	faza staționară		OV1	OV1
3	lungime coloană	m	25	24
4	diametru interior coloană	mm	0,3	0,3
5	temperatură termostat	°C	30-300	30-280
6	rata de programare	°C/min	3	3
7	temperatură detector	°C	300	280
8	temperatură vaporizator	°C	300	280
9	presiune gaz purtător H_2	mL/min	4-Heliu	3
10	presiune gaz combustibil H_2	mL/min	30	30
11	presiune aer	mL/min	300	300
12	viteza hârtie	cm/min	-	1
13	cantitate de probă	microl.	-	0,06 microni
14	rata de splitare		-	1~50

* - Gazcromatograf tip HP-5890 prevăzut cu: sistem de detecție în FID; programator de temepratură; sistem de divizare-spliter; spctrometru de masă cu bulă focalizatoare tip 70-SE

** - Gaz cromatograf chromaton tip 18.3 prevăzut cu: sistem de detecție în FID; programator de temeperatură; sistem de divizare-spliter.

Tabelul 2

COMPUȘI IDENTIFICAȚI PRIN (SM-GC) ÎN FRACȚIA LICHIDĂ OBȚINUTĂ ÎN URMA HIDROCRACĂRII DEȘEURILOR DE POLIETILENĂ

Nr. crt.	Nr. pic	Denumire component	Formula chimica
1		2-metil pentan	C6H14
2		Hexan	C6H14
3	1	Metil ciclopentan	C6H12
4	2	2-metil hexan	C7H16
5	3	3-metil hexan	C7H16
6	4	1,3-dimetil ciclopentan	C7H14
7	5	1,2-dimetil ciclopentan	C7H14
8		Heptan	C7H16
9	1	Metil ciclohexan	C7H14
10	2	Etil ciclopentan	C7H14
11	3	2-metil heptan	C8H18
12	4	3-metil heptan	C8H18
13	5	1-etil-2-metil-ciclopentan	C8H16
14	6	4-octena	C8H16
15		Octan	C8H18
16	1	2,2-dimetil propiliden ciclopropan	C8H14
17	2	1-etil-3-metil ciclopentan	C8H16
18	3	Metil cicloheptan	C8H16
19	4	Etil ciclohexan	C8H16
20	5	2,6-dimetil heptan	C9H20
21	6	3-metil octan	C9H20
22	7	1,3 dimetil benzen	C8H10
23	8	2-metil octan	C9H20
24	9	1,2-dimetil benzen	C8H10
25	10	1-metil-2-propil-ciclopentan	C9H18
26	11	4-nonena	C9H18
27	12	3,4,4 trimetil-2-hexena	C9H18
28		Nonan	C9H20
29	1	1-metil-2-propil ciclohexan	C10H20
30	2	propil ciclohexan	C9H18
31	3	butil ciclopentan	C9H18
32	4	2,7-dimetil octan	C10H22
33	5	propil benzen	C9H12
34	6	1-etil-2-metil benzen	C9H12
35	7	1-etil-3-metil benzen	C9H12
36	8	4-metil nonan	C10H22
37	9	2-metil nonan	C10H22
38	10	3-etil-octan	C10H22
39	11	3-metil nonan	C10H22
40	12	4-decena	C10H20
41	13	1-metil-2-propil ciclohexan	C10H20
42	14	5-decena	C10H20
43	15	2-metil-3 nonena	C10H20
44		Decan	C10H22
45	1	Butil cicloheran	C10H20
46	2	Pentil ciclopentan	C10H20
47	3	1,2-dietil benzen	C10H14
48	4	1-metil-3-propil benzen	C10H14
49	5	1,4-dimetil-2-etil benzen	C10H14
50	6	5-etil-2-metil octan	C11H24
51	7	2,5-dimetil nonan	C11H24
52	8	4-metil decan	C11H24
53	9	2-metil decan	C11H24
54	10	3-metil decan	C11H24
55	11	1-undecena	C11H22
56	12	1-etil-propil cicloheran	C11H22
57	13	6-metil decena	C11H22
58	14	2-metil-4-decena	C11H22
59		Undecan	C11H24
60	1	1-indan-2,3dihidro-4-metil	C10H12
61	2	1-undecanol	C11H24O
62	3	1-metil-4(2-metil-propil) benzen	C11H16
63	4	Izoparafine+compusi aromatici	
64	5	Naftalina	C10H8
65	6	2-metil undecan	C12H26
66	7	2,3-dihidro-1,6-dimetil-1-indan	C11H14
67	8	Izoparafine+compusi ciclici	
68	9	2,3-dihidro-1,3-dimetil-1-indan	C11H14
69	10	1-hexil,3-metil ciclopentan	C12H24
70	11	nonil ciclopropan	C12H24
71		Dodecan	C12H26
72	1	Izoparafine	
73	2	1,2-dihidro,3-metil naftalina	C11H12
74	3	6-etil naftalina 1,2,3,4-tetrahidro	C12H16
75	4	2-metil naftalina	C11H10
76	5	1-tridecena	C13H26
77	6	Izoparafine+compusi ciclici	
78		Tridecan	C13H28
79	1	Izoparafine+compusi ciclici	
80	2	2-metil tridecan	C14H30
81	3	3-metil tridecan	C14H30
82	4	4-metil tridecan	C14H30
83	5	2,7-dimetil naftalina	C12H12
84	6	1-tetradecena	C14H28
85	7	Compusi ciclici	
86	8	1,5-dimetil naftalina	C12H12
87		Tetradecan	C14H30
88	1	Izoparafine+compusi ciclici	
89	2	2-metil tetradecan	C15H32
90	3	3-metil tetradecan	C15H32
91	4	1,4,5-trimetil naftalina	C13H14
92	5	Compusi ciclici	
93		Pentadecan	C15H32
94	1	1,6,7-trimetil naftalina	C13H14
95	2	Izoparafine+compusi ciclici+compusi aromatici	
96	3	2-metil pentadecan	C16H34
97	4	3-metil pentadecan	C16H34
98	5	Compusi ciclici+compusi aromatici	
99	6	undecil ciclopentan	C16H32
100		Hexadecan	C16H34
101	1	Compusi ciclici+compusi aromatici	
102	2	decil ciclohexan	C16H32
103	3	1-metil 9-fluoren	C14H12
104	4	3-metil hexadecan	C17H36
105	5	4-fenantreno[1,3,4-tetrahidro-4-metil	C15H16O
106	6	1-heptadecena	C17H34
107	7	Izoparafine+compusi ciclici	
108		Heptadecan	C17H36
109	1	Izoparafine+compusi ciclici	
110	2	2-metil heptadecan	C18H38
111	3	3-metil heptadecan	C18H38
112	4	Compusi ciclici	
113		Octadecan	C18H38
114	1	Izoparafine+compusi ciclici	
115	2	2-metil-octadecan	C19H40
116	3	3-metil-octadecan	C19H40
117	4	Izoparafine+compusi ciclici	
118		Nonacosan	C19H40
119	1	Izoparafine+compusi ciclici	
120	2	9-eicosena	C20H40
121		Eicosan	C20H42
122	1	Izoparafine+compusi ciclici	
123	2	Izoparafina	
124	3	2-metil eicosan	C21H44
125	4	3-metil eicosan	C21H44
126		heneicosan	C21H44
127	1	Izoparafine+compusi ciclici	
128	2	2-metil piren	C17H12
129		Docasan	C22H46
130	1	Izoparafine+compusi ciclici	
131		Tricosan	C23H48
132	1	Izoparafine+compusi ciclici	
133		Tetracosan	C24H50
134	1	Izoparafine+compusi ciclici	
135		Pentacosan	C25H52
136	1	Izoparafine+compusi ciclici	
137		Hexacosan	C26H54
138		Heptacosan	C27H56

Au fost analizate gaz-cromatografic fracții obținute prin distilare în următoarele intervale de temperaturi: P_1 între 20-205°C; P_2 între 170-250°C și P_3 între 250-350°C.

Determinarea cantitativă a constituenților amestecului s-a realizat prin metoda standard, cea a normării suprafeței curbei de eluție, conform relației generale:

$$C_i\,\% = \frac{f_i A_i}{\sum f_j A_j} 100 \qquad (1)$$

unde:

C_i este concentrația unui component i;

A_i - aria cuprinsă sub curba de eluție a componentului i

A_j - aria cuprinsă sub curba de eluție a fiecărui component j din amestec;

$f_i f_j$ - factori de corecție.

Deoarece compușii identificați aparțin aceleiași serii omoloage, $f_i = j_j$, iar relația (1) devine:

$$C_i\,\% = \frac{A_i}{\sum A_j} \qquad (2)$$

Rezultate și discuții

În lucrare s-a urmărit identificarea compușilor din faza lichidă obținută prin distilarea produsului rezultat la hidrocracarea catalitică a deșeurilor de polietilenă, în intervalul de temperatură cuprins între 20-350°C.

Identificarea compușilor s-a realizat prin cromatografie de gaze cuplată cu spectrometria de masă în condițiile indicate în tabelul 1 punctul A. Au fost puși în evidență peste 120 compuși (tabelul 2) cuprinși între 2-metil pentan și heptacosan, aparținând următoarelor categorii: *n*-parafine, *izo*-parafine, olefine, naftene și hidrocarburi aromate. Determinarea cantitativă s-a realizat în cadrul laboratorului prin gaz cromatografie, în condițiile indicate în tabelul 1 puncrul B pe aceeași probă pe care s-a făcut identificarea compușilor. Figura 1 reprezintă cromatograma acestei probe. În tabelul 3 s-a prezentat compoziția procentuală pentru trei probe I, II, III a căror fracții P_1, P_2, P_3 s-au obținut prin distilare în intervalul amintit mai sus.

Din tabelul 3 se observă că, în toate cele trei probe analizate, se regăsește toată gama de hidrocarburi (*n*-parafine, olefine, naftene și aromate).

Comparând fracțiile P_1-P_3 se observă o creștere a *n*-parafinelor, în timp ce conținutul de *izo*-parafine și naftene prezintă o scădere. Hidrocarburile aromate prezintă o ușoară creștere de la P_1 la P_3.

Olefinele în cele trei fracții se regăsesc într-o cantitate destul de mică.

Tabelul 3

COMPOZIȚIA PROCENTUALĂ A UNOR FRACȚII OBȚINUTE LA DISTILAREA PRODUSULUI SINTETIZAT PRIN HIDROCRACAREA CATALITICĂ A DEȘEURILOR DE POLIETILENĂ

Compo-nenți	Proba medie 20-30°C	Proba 1			Proba 2			Proba 3		
		P1 20-205°C	P1 170-250°C	P1 250-350°C	P1 20-205°C	P1 170--250°C	P1 250--350°C	P1 20-205°C	P1 170--250°C	P1 250-350°C
n-parafine	52,96	22,14	36,71	46,57	31,94	40,94	54,62	45,40	53,15	60,33
Izoparafine	18,82	37,34	24,77	27,60	29,89	20,50	24,10	22,36	15,98	18,13
Olefine	2,69	2,02	4,81	2,52	2,93	5,06	1,44	2,52	4,02	1,52
Naftene	17,80	28,90	18,52	17,37	22,13	18,59	14,51	22,46	15,77	15,18
Hidrocarburi aromate	6,27	7,69	13,54	5,24	11,63	13,26	4,41	5,64	9,58	3,60
Σx	1,46	1,91	1,65	0,70	1,48	1,65	0,92	1,62	1,50	1,24

Concluzii

Lucrarea prezintă o metodă gaz-cromatografică pentru determinarea compoziției globale (*n*-parafine, *izo*-parafine, olefine, naftene și aromate) a fracțiilor lichide obținute la distilarea produsului rezultat la hidrocracarea catalică a deșeurilor de polietilenă. S-a folosit o coloană capilară de cuarț cu o lungime de 24 m, având ca fază staționară OV_1.

Identificarea componenților s-a făcut prin cuplaj (GC-SM). Au fost identificați peste 130 componenți între C_6-C_{27}. Durata unei analize este de aproximativ 90 min. S-a obținut o bună detecție cu o limită de precizie mai mică de 50 ppm.

Metoda poate fi folosită cu succes la analize PONA la benzine auto și de aviație.

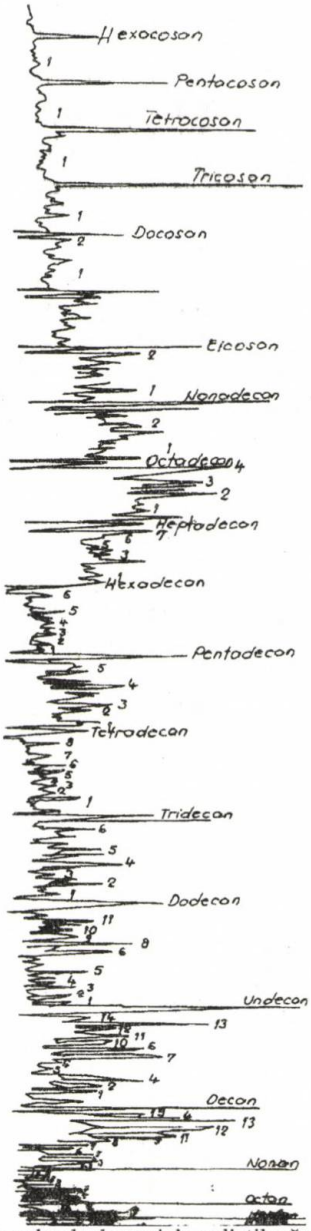


Fig. 1. Cromatograma unei probe de deșeuri de polietilenă supusă procesului de hidrocracare

Bibliografie

1. BRATCHIKOV, A.V., Zh. Anal. Khim., **39**, nr. 5, 1984, p. 903
2. BRATCHIKOV, A.V., Plast. Massy., nr. 12, 1984, p. 34-35
3. ELOMEA, A. și SALO. S., Kem-Kemi., **15**, nr. 10, 1988, p. 875
4. PACAKOVA, V., Proc. Int. Symp. Capillary Chromatogr. 4th., 1991, p. 35
5. KAPOOR, V.B. și CHOPRA, S.K., Erdoel Kohle, Erdgas, Petrochem., **44**, nr. 12, 1991, p. 480
6. MUSZYNSKI, J., Przem. Chem., **66**, nr. 9, 1987, p. 427
7. CASALINI, A. și GALTIERI, A., Riv. Dei. Comb., **36**, nr. 8,9, 1982, p. 241
8. SHIOMI, K., și TAKAHOSHI, S., Anal. Sci., **3**, nr. 4, 1987, p. 379
9. SZEPESY, L. și LAKSZMER, R., Mag. Kem. Foloyirat., **87**, nr. 5, 1981, p. 201
10. MITREA, J. și SMIDT, P., Chem. Prum., **38**, nr. 4, 1988, p. 216
11. WANG, Z. și FINGAS, M., J. Chromatogr. Sci., **32**, nr. 9, 1994, p. 361
12. MICHALCZYKE, G., Fette-Seifen-Anstrichmittel., **87**, nr. 12, 1985, p. 481
13. FABIANI, L., Riv. Dei. Comb., **61**, nr. 1, 1987, p. 6
14. KRASNAYA, L.V., Khim. Tecknol. Top. Masel., nr. 2, 1985, p. 38
15. MALYAKA, A., Przem. Chem., **63**, nr. 4, 1984, p. 195
16. SHIOMI, KOICHI și SHIMONO, MASAO, J. High. Resolut. Chromatog., **14**, nr. 11, 1981, p. 729

Intrat în redacție: 27.03.1996

NICOLAE TOTIR
ȘTEFAN POPOVICI

Reducerea electrocatalitică a oxigenului pe electrozi de nichel modificați chimic cu Ni-tetrafenilporfirină

C.Z.: 542.941.7

Metal-complex macrocycles are of great interest for electrocatalytic reduction of dioxygen. In this paper the electroreduction of molecular oxygen, on nickel electrode modified with Ni-tetraphenylporphyrin, have been studied.

Reacția de reducere a oxigenului prezintă un interes deosebit datorită multiplelor aplicații practice, precum pile de combustie, coroziunea metalelor, electroanaliza, sinteze organice, fabricarea apei oxigenate etc. [1,2]. Dificultatea studierii reacției de reducere a oxigenului rezultă din reactivitatea foarte mică a moleculei de oxigen, precum și datorită mecanismului de reacție relativ complicat. Pentru ca reacția să decurgă în condiții optime, catodul trebuie să permită reducerea oxigenului la temperaturi moderate și să aibă o bună stabilitate termică și chimică.

Atunci când nu se dorește obținerea de apă oxigenată, catodul trebuie să fie selectiv pentru reducerea oxigenului printr-un mecanism cu 4 electroni cu formare de apă.

Metalele nobile îndeplinesc majoritatea acestor cerințe. Primele cercetări au folosit ca electrozi de lucru metale nobile ca Pt, Au, Ag, Rh, Ir, Pd sau aliaje ale acestora. Prețul de cost ridicat al acestor metale a impus găsirea de noi materiale pentru confecționarea electrozilor de lucru. Nichelul s-a utilizat cu succes în studiul reducerii electrochimice a oxigenului [3-5]. Cercetările ulterioare au deschis un nou domeniu de studiu, cel al compușilor macrociclici, cei mai importanți fiind derivații de porfirină [6-15] ftalocianinele [16], tetraazulenele [17], derivații disalofenici [18] ș.a..

În această lucrare, s-a studiat reducerea electrocatalitică a oxigenului în medii apoase, pe un electrod de Ni modificat cu Ni-tetrafenilporfirină, utilizând metoda voltametriei ciclice.

Partea experimentală

Ni-tetrafenilporfirina s-a preparat utilizând metoda Adler [19], prin refluxarea tetrafenilporfirinei cu acetat de nichel în dimetilformamidă. Din Ni-tetrafenilporfirina obținută s-a preparat o soluție în benzen cu concentrația 5.10^{-4} molar. Electrodul modificat chimic s-a obținut prin adăugarea pe suprafața electrodului de nichel șlefuit metalografic a 0,15 ml soluție de Ni-tetrafenilporfirină în benzen. Substanțele orgenice s-au folosit fără o purificare prealabilă. Ca electrolit suport s-a utilizat o soluție de NaOH 0,5 molar preparată din NaOH de puritate analitică și apă tetradistilată. Ca electrod auxiliar s-a utilizat un fir de platină. Toate măsurătorile de potențial au fost raportate la electrodul de calomel saturat conectat la celula electrochimică prin intermediul unei punți de sare. Celula de lucru a fost confecționată din Teflon, iar aparatura utilizată a fost de tip TACUSSEL; oxigenul necesar s-a obținut prin electroliza unei soluții apoase de KOH 30%, iar concentrația oxigenului din soluție a fost măsurată cu un aparat tip WTW 0812 WEILHEIM OXI 39. Voltamogramele ciclice au fost înregistrate pentru soluția saturată în argon și la diferite concentrații de oxigen. Pentru verificarea purității Ni-tetrafenilporfirinei s-a înregistrat spectrul UV-vis utilizându-se un aparat SPECORD M40 Carl Zeiss Jena.

Dr. chim. NICOLAE TOTIR și ing. ȘTEFAN POPOVICI,Academia Română, Institutul de Chimie Fizică, București

Tabelul 1
VARIAȚIA DENSITĂȚII DE CURENT CU TEMEPRATURA

Temperatura, °C	Densitate de curent, A/cm^2
0	$8x10^{-12}$
20	$6x10^{-11}$
36	$1,7x10^{-10}$
62	$5,8x10^{-10}$

Rezultate și discuții

Datorită proprietăților electrocatalitice, platina ocupă un loc deosebit în studiul reducerii oxigenului. Astfel, în mediu acid J. Hoare [20] a obținut pentru panta Tafel valoarea de 0,095 și o densitate de curent de schimb $i_o = 1,3x10^{-9}$ A/cm^2. Variația densității de curent cu temperatura este prezentată în tabelul 1 [21].

A. Damjanovic și colaboratorii [22] au calculat pentru electrodul de platină liber de oxizi panta Tafel egală cu 0,06, valoare care se modifică în prezența acestora. Pentru cazul în care electrolitul suport conține metanol, s-a stabilit următorul mecanism pentru reducerea oxigenului [23]:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$
$$(CH_3OH)_{ads}....(CO)_{ads} + 4H^+ + 4e^-$$

Oxidul de carbon blochează suprafața electrodului, determinând o creștere a supratensiunii cu aproximativ 40-60 mV. Studiul privind reducerea oxigenului pe electrozi de Pt, Pd, Au și aliaje ale acestora a scos în evidență modificări ale pantelor Tafel de la -RT/F la - 2RT/F, datorită structurii electronice a aliajelor [24]. Electrodul de nichel menținut la un potențial de -0,15 V, determină adsorbția oxigenului pe suprafața sa, iar la valori ale potențialului mai mari de 0,1 V, se formează $Ni(OH)_2$ [25]. În soluție apoasă de NaOH 0,5 M utilizând un electrod de Ni, s-a obținut pentru panta Tafel valoarea de 0,2836.

În prezent, studiile privind reducerea oxigenului sunt axate pe utilizarea de electrozi modificați chimic. În aceste condiții, electrodul propriu-zis joacă rol de suport. În prezenta lucrare, datorită bunei reproductibilități a măsurătorilor, s-a utilizat ca electrod suport electrodul de Ni modificat cu Ni-tetrafenilporfirină. Prezența Co-tetrafenilporfirinei pe suprafața electrodului de Ni a condus la obținerea pentru panta Tafel a valorii de 0,47 [4], iar pentru Ni-tetrafenilporfirină valoarea de 0,336. Variația proprietăților electrocatalitice cu temperatura pentru Ni-tetrafenilporfirină este relativ redusă, datorită scăderii rezistivității; acest lucru este determinat de prezența unei cantități mari de metal, ceea ce face imposibilă corecția feromagnetică pentru impurități [7]. Prezentul studiu a urmărit variația proprietăților electrocatalitice ale electrodului de Ni modificat cu Ni-tetrafenilporfirină în funcție de concentrația de oxigen. În figura 1 este prezentat spectrul de absorbție în UV-vis al Ni-tetrafenilporfirinei dizolvată în benzen. Se remarcă două puternice tranziții la 417,9 și 526,8 nm. Conform datelor de literatură [26], prima bandă este cauzată de tranzițiile electronice comune, iar cea de a doua, denumită banda Soret, de către tranziții electronice diferite. Diferențele mici dintre datele de literatură și cele găsite experimental, sunt, în general, cauzate de utilizarea de solvenți diferiți. Voltamogramele ciclice din figura 2 ilustrează creșterea densității de curent de aproximativ 2,5 ori în cazul electrodului de Ni modificat cu Ni-tetrafenilporfirină față de electrodul de Ni nemodificat chimic. În figura 3 este prezentată variația densității de curent cu concentrația de oxigen pentru electrodul de Ni nemodificat chimic (*x*) pentru electrodul de Ni modificat cu Ni-tetrafenilporfirină (*o*). În primul caz densitatea de curent crește de la 2,8 la 4 mA/cm^2, iar în cazul electrodului modificat chimic, creșterea este de la 5,2 la 12 mA/cm^2. În cazul electrodului de nichel modificat cu Co-tetrafenilporfirină, valoarea maximă obținută pentru densitatea de curent a fost de 8,8 mA/cm^2 [4]. Dependența densității de curent de radicalul vitezei de baleiere pentru electrodul de Ni și electrodul de Ni modificat cu Ni-tetrafenilporfirină este prezentată în figura 4. Prima dreaptă a fost obținută pentru electrodul de Ni nemodificat (*x*), celelalte 5 drepte reprezentând valorile densităților de curent obținute la diferite concentrații crescătoare de oxigen, pe electrodul de Ni modificat chimic. Se poate constata că odată cu creșterea concentrației de oxigen din celulă, crește și valoarea densității de curent, în așa fel încât pentru soluția saturată în oxigen, densitatea de curent să atingă valoarea cea mai mare. Alura dreptelor

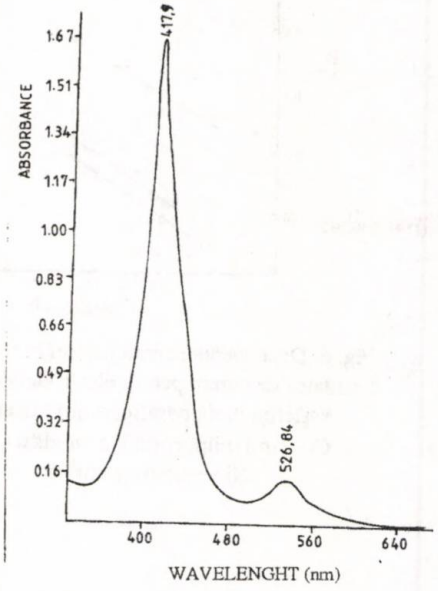


Fig. 1. Spectrul de absorbție al Ni-tetrafenilporfirinei

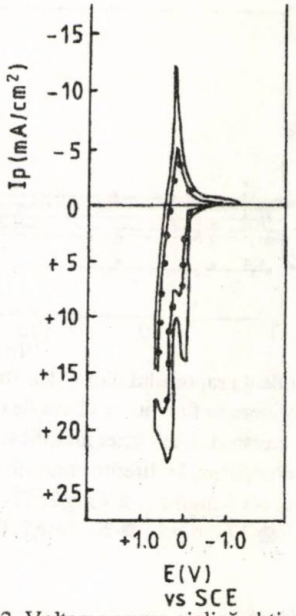


Fig. 2. Voltamograma ciclică obținută pentru electrodul de Ni; -o- șlefuit metalografic; --- modificat cu Ni-tetrafenilporfirină

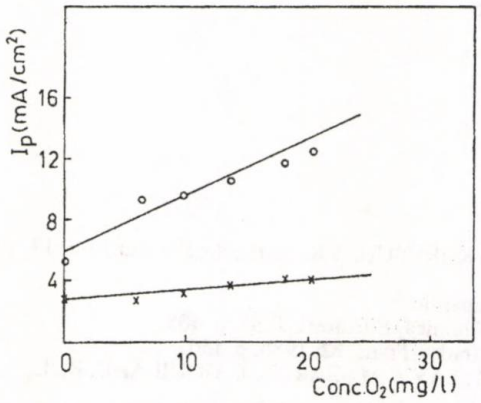


Fig. 3. Dependența densității de curent în funcție de concentrația de oxigen pentru electrodul de Ni șlefuit: x - șlefuit metalografic; o - modificat cu Ni - tetrafenilporfirină

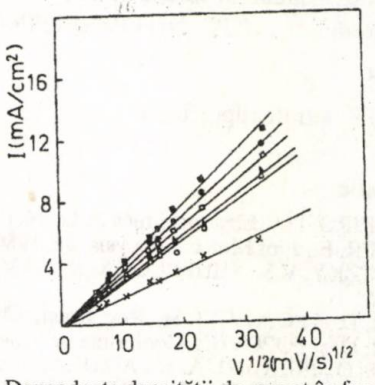


Fig. 4. Dependența densității de curent în funcție de radicalul vitezei de baleiere pentru electrodul de nichel șlefuit metalografic, modificat cu Ni-tetrafenilporfirină la diferite concentrații de oxigen; x-argon; o-5,9 mg/L; Δ-9,7 mg/L; □-13,7 mg/L; o-17,7 mg/L; ■-20,2 mg/L O_2

obținute indică faptul că în aceste condiții de lucru, procesul de reducere a oxigenului este un proces controlat de difuzie, lucru confirmat și de reprezentarea grafică din figura 5. Efectul electrocatalitic al Ni-tetrafenilporfirinei este confirmat și de variația supratensiunii cu densitatea de curent (fig. 6). Astfel, Co-tetrafenilporfirina reduce supratensiunea de reducere a oxigenului cu 174 mV(o), iar Ni-tetrafenilporfirina cu 202 mV(Δ). Corelarea datelor experimentale obținute cu cele deja publicate [8], sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

VARIAȚIA DENSITĂȚII DE CURENT CU TIPUL ELECTRODULUI D ELUCRU

Denumirea electrodului	Densitatea maximă de curent ,mA/cm^2
electrod de Ni	5,4
electrod de Ni+CoTPP	8,5
electrod de Ni+NiTPP	12,5
electrod de Ni+RhTPP	13,9
electrod de Ni+PdTPP	15,0
electrod de Ni+RuTPP	17,3

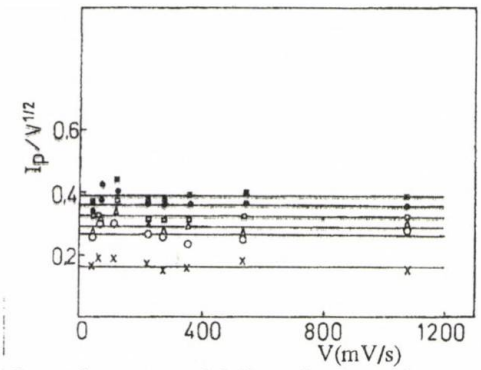


Fig. 5. Dependența raportului dintre densitatea de curent și viteza de baleiere în funcție de viteza de baleiere pentru electrodul de nichel modificat cu Ni-tetrafenilporfirină la diferite concentrații de oxigen; x-argon; o-5,9 mg/L; Δ-9,7 mg/L; □ - 13,7 mg/L; ●-17,7 mg/L; ■-20,2 mg/L O_2

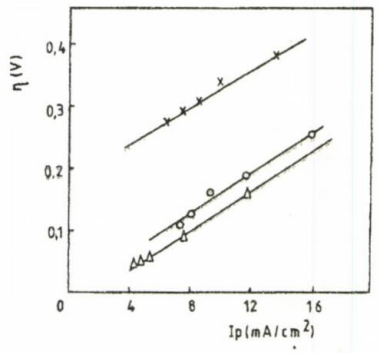


Fig. 6. Dependența supratensiunii în funcție de densitatea de curent pentru electrodul de nichel; x-șlefuit metalografic; o-modificat cu Co-tetrafenilporfirină; Δ-modificat cu Ni-tetrafebilporfirină

Concluzii

Electrodul de Ni modificat cu Ni-tetrafenilporfirină, prezintă o bună activitate catalitica pentru reducerea oxigenului în soluție apoasă de NaOH 0,5 M. Activitatea electrocatalitică a porfirinelor studiate crește în ordinea: CoTPP<NiTPP<RhTPP<PdTPP<RuTPP.

Abrevieri

TPP- tetrafenilporfirină

Bibliografie

1. PALITEIRO, I.C., Electrochimica Acta, **34**, nr. 7, 1989, p. 471
2. YEAGER, E., J. of Molec. Catalysis, **38**, 1986, p. 5-25
3. BAGOTZKY, V.S., SHUMILOVA, N., SAMOILOV, G.P. și KHRUSCHEVA, E., Electrochimica Acta, **17**, 1972, p. 1625
4. TOTIR, D. și POPOVICI, St., Rev. Roum. Chim., în curs de apariție
5. TOTIR, D. și POPOVICI, Conferința de Chimie și Inginerie Chimică, București, 1995, p. 405
6. IKEDA, O., FUKUDO, A. și TAMURA, H., J. Chem. Soc. Faraday Trans, **82**, 1986, p. 1561
7. GOUEREC, P., BILOU, A., COUTAMIN, O., SCARBEC, G., SAVY, M., BARBE, J., GOUILARD, R., L. Electroanal Chem., **398**, 1995, p. 67
8. YEAGER, E., Electrochimica Acta, **29**, 1984, p. 1527
9. GAMEZ, A., RICHARD, D. și GALLEZAT, P., Electrochimica Acta, **41**, 1996, p. 307
10. MIZUTANI, F., IIJIMA, S., TANABE, Y. și TSUDA, K., J. Chem. Soc., 1985, p. 1728
11. MIZUTANI, F., IIJIMA, S., TANABE, Y și TSUDA, K., Synthetic Methals, **18**, 1987, p. 111
12. ROLAND, J. și ANSON, F., J. Electroanal Chem., **336**, 1992, p. 245
13. ARIFUKA, F., SAEKI, T. și KURIHARA, H., Fukuoka Univ. Sci. Univ. Rep., **23**, 1993, p. 63
14. NGAMENI, A., LAOUENAN, A. și 'HER, L.M., J. Electroanal Chem., **301**, 1991, p. 207
15. SEELINGER, W. și HAMNET, A., Elelctrochimica Acta, **37**, 1992, p. 763
16. JASINSKI, R., J. Electrochem. Soc., **112**, 1965, p. 526
17. HOLZE, R., Zeitschrift für Physicalische Chemie, **185**, 1994, p. 1
18. CHOI, Y.CHJO, K., PARK, S. și DODDAPANENI, N, J. Electrochem. Soc., **142**, 1995, p. 4107
19. ADLER, A.D., J. Org. Chem., **32**, 1966 p. 476
20. HOARE, J., J. Electrochem. Soc., **112**, 1965, p. 601
21. APPLEBY, A. și BAKER, B., J. Electrochem. Soc., **125**, 1978, p. 404
22. DAMJANOVIC, A. și BRUSIC, V., Electrochimica Acta, **12**, 1967, p. 615
23. HOARE, J., J. Electrochem. Soc., **113**, 1966, p. 846
24. DAMJANOVIC, A. și BRUSIC, V., Electrochimica Acta, **12**, 1967, p. 1171
25. SHUMILOVA, N. și BAGOTZKY, V., Electrochimica Acta, **13**, 1968, p. 285
26. THOMAS, D. și MONTHELL, A.E., J. Am. Chem. Soc., **78**, 1956, p. 1335

Intrat în redacție: 17 XII 1996

LIVIU ONICIU
CRISTINA CORĂBIAN
LIANA MUREȘAN

Electrod de cărbune vitros modificat cu alizarin complexonat de Fe(III) pentru electroreducerea H_2O_2

C.Z.: 541.135.5

The preparation of chemically modified electrodes with Fe (II) and Fe (III) alizarin complexone, using glassy carbon as electrode material, was investigated.

The influence of the preparation conditions of the modified electrodes and their electrocatalytical effect in H_2O_2 reduction process were studied by cyclic voltammetry.

The results indicated the posibility of using the studied modified electrodes in the H_2O_2 reduction.

Electrozii chimic modificați (ECM) cu proprietăți electrocatalitice utilizează ca mediatori, în principal, complecși metalici ai ftalocianinei, porfirinei, fenantrolinei, zeoliți, argile, hexacianometalați ai metalelor tranziționale (Albastru de Prusia și omologii săi), oxizi metalici și polioxometalați [1-5].

În ultimii ani, încercările de a prepara electrozi modificați cu proprietăți catalitice îmbunătățite, au adus în atenția cercetătorilor derivații alizarinei (1,2-dihidroxiantrachinona) dintre care menționăm complecșii alizarin complexonului (AC) cu unele metale tranziționale (Co, Cu, Fe) eficienți în procesul de reducere a H_2O_2 [6].

ECM cu complecșii de cupru ai acestui ligand nu sunt foarte stabili, observându-se depunerea cuprului metalic în timpul ciclării electrodului. În aceeași situație se află și complecșii cobaltului (II), [6].

Mai promițători sunt complecșii alizarin complexonului cu Fe (II), ($AC\text{-}Fe^{2+}$) și respectiv Fe (III), ($AC\text{-}Fe^{3+}$), care manifestă proprietăți electrolitice față de reducerea O_2 și a H_2O_2.

Strategia adoptată până în prezent pentru obținerea ECM cu acești complecși constă în utilizarea unui electrod de grafit pirolitic și a complexului preformat, aflat într-o soluție tampon ce conține $NaClO_4$.

În plus, proprietățile deosebite ale cărbunelui vitros (densitate mică, porozitate foarte redusă, duritate, rezistență mecanică și chimică și conductanță electrică ridicate) [7-8], îl recomandă ca un material interesant pentru obținerea unor noi ECM adecvați reducerii H_2O_2.

În cadrul unor studii preliminare, efectuate pe un electrod staționar de cărbune vitros, s-a urmărit influența condițiilor de preparare asupra comportării ECM și s-a testat activitatea catalitică a acestora în procesul de reducere a H_2O_2.

Partea experimentală

Materiale

Alizarin complexonul furnizat de SIGMA a fost utilizat fără o prealabilă purificare. Ceilalți reactivi (Reactivul București), au fost de puritate analitică. Soluțiile au fost preparate cu apă bidistilată. Fondul electrolitic a fost $NaClO_4$ 0,1 M în tampon acetic 0,1 M ($pH = 5,3$).

Electrodul de carbune vitros, sub formă de disc având suprafața de 0,078 cm^2, a fost șlefuit cu hârtie abrazivă, spălat cu apă bidistilată și acetonă înaintea fiecărui experiment.

Prof. dr. doc. LIVIU ONICIU, chim. CRISTINA CORĂBIAN, dr. LIANA MUREȘAN, Universitatea "Babeș-Bolyai" Cluj-Napoca., Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică.

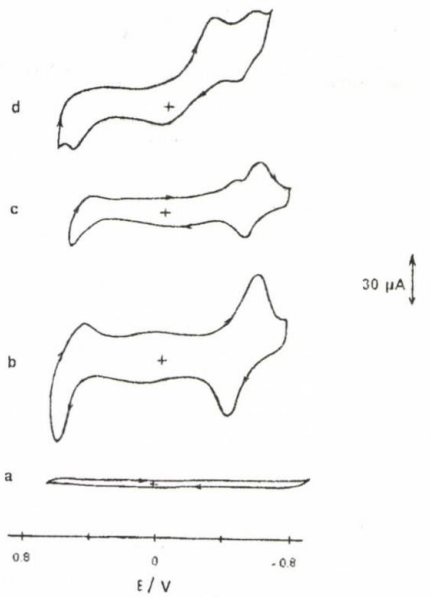


Fig. 1. Voltamograme ciclice pe electrodul de cărbune vitros. Condiții experimentale: a-fond electrolitic: tampon acetic 0,1 M + $NaClO_4$ 0,1M (*p*H=5,3), b-fond electrolitic+alizarin complexon 1 mM; c-fond electrolitic+alizarin complexonat de Fe(II) 1 mM; d-fond electrolitic+ alizarin complexonat de Fe(III) 1mM, viteza de baleiaj: 40 mV/s

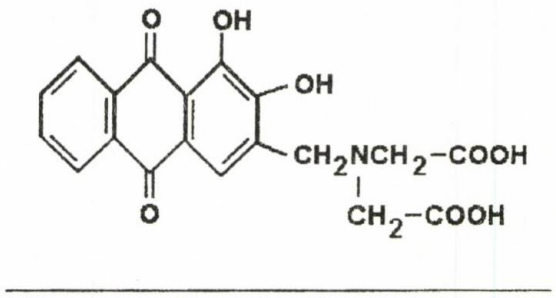


Fig. 2.Structura moleculară a alizarin complexonului

Tehnici experimentale

Modificarea suprafeței electrodului de lucru și testarea s-au realizat prin voltametrie ciclică, utilizând un montaj potențiostatic ce a cuprins un potențiostat PS 3-Meinsberg, un generator de semnal LP 7 Praha și un înregistrator XY Endim 620.02. Celula electrochimică bicompartimentată a fost echipată cu un electrod de lucru de cărbune vitros (ECV), un contraelectrod de platină (S=1 cm^2) și un electrod de referință de calomel saturat (ECS).

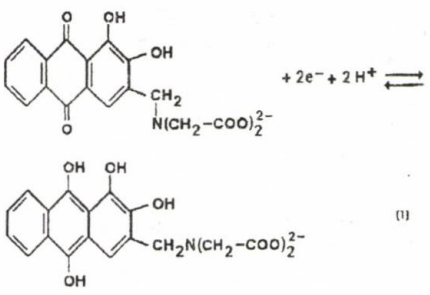
Experimentele au fost conduse la temperatura ambiantă, respectiv 20°C.

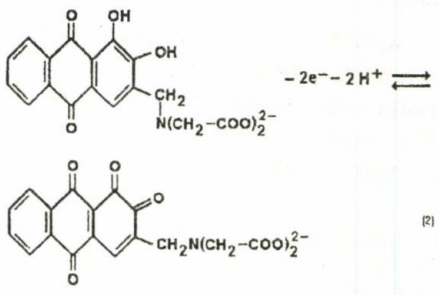
Rezultate și discuții

Prepararea electrozilor modificați

Voltamograma ciclică corespunzătoare ECV în electrolit suport indică lipsa oricărui proces electrochimic în domeniul de potențial cuprins între +0,6 și -0,6 V/ECS (fig. 1a).

În prezența AC, în concentrație 1mM (fig. 1 b), a cărui structură moleculară este prezentată în figura 2, se observă apariția unui maxim la -0,55 V/ECS, corespunzător reducerii antrachinonei și a unui maxim anodic, de oxidare a hidrochinonei la valoarea de -0,5 V/ECS (reacția 1). Maximul anodic de la + 0,55 V/ECS corespunde oxidării grupărilor funcționale hidroxil (reacția 2), [9]:





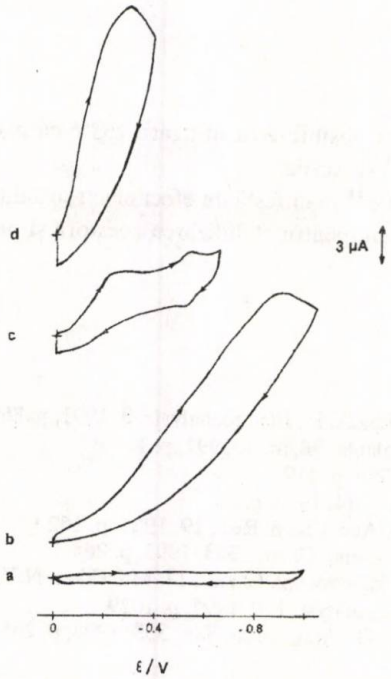


Fig. 3. Evidențierea efectului electrocatalitic pe ECV modificat cu alizarin complexonat de Fe (III) la reducerea H_2O_2. Voltamograme ciclice pentru ECV nemodificat: a - fond electrolitic; b-H_2O_2 5 mM în fond electrolitic; ECV modificat: c-fond electrolitic; d) H_2O_2 5mM în fond electrolitic; viteza de baleiaj: 25 mV/s

Adăugarea ionilor Fe^{2+} în concentrație 1 mM la soluția de AC în fond electrolitic duce la formarea imediată a unui complex solubil de culoare albastră, Ac-Fe^{2+}. În voltamograma corespunzătoare (fig. 1c), se constată apariția unui maxim suplimentar la valoarea de -0,35 V/ECS. Pe grafit pirolitic acest maxim a fost semnalat la valoarea de -0,2 V/ECS [6]. Deși formarea complexului cauzează o ușoară deplasare a maximelor corespunzătoare spre potențiale mai negative, valoarea potențialului formal al cuplului este puțin afectată de coordinarea ionului Fe^{2+}.

Dacă în loc de ioni Fe^{2+} se introduc în soluția de AC ioni Fe^{3+} în aceeași concentrație (1 mM), alura voltamogramei se modifică, în sensul deplasării maximului de la valoarea de -0,35 V/ECS spre valori mai pozitive (-0,2 V/ECS), concomitent cu o mai bună conturare.

Studiul stabilității electrozilor modificați

În scopul verificării stabilității electrozilor modificați cu AC-Fe^{2+} și respectiv AC-Fe^{3+}, aceștia au fost testați în fond electrolitic, prin ciclări repetate. Scăderea intensității maximelor a fost mai pronunțată în cazul modificării cu AC-Fe^{2+}, indicând o deteriorare mai rapidă a acestuia în comparație cu filmul AC-Fe^{3+}. Deteriorarea a fost observată și la păstrarea electrodului în fondul electrolitic timp de mai multe ore.

În scopul remedierii acestui neajuns se va avea în vedere protejarea filmului cu un polimer adecvat.

Testarea activității electrocatalitice a electrozilor modificați

Datorită stabilității mai bune, pentru urmărirea efectului electrocatalitic la reducerea H_2O_2, au fost preferați electrozii modificați cu AC-Fe^{3+}.

Reducerea H_2O_2 pe electrod neacoperit are loc la un potențial de -0,87 V/ECS (fig. 3b), fapt indicat de apariția unui maxim, față de situația ciclării electrodului în fond electrolitic (fig. 3a).

Compararea volamogramelor corespunzătoare testării unui electrod modificat cu Ac-Fe^{3+} în fond electrolitic (fig. 3c) și respectiv în prezență de H_2O_2 5 mM (fig. 3d) evidențiază faptul că reducerea H_2O_2 are loc la un potențial deplasat cu ~ 600 mV spre valori mai pozitive, decât pe electrodul nemodificat (noul potențial aflându-se în preajma valorii care corespunde reducerii Fe^{3+} / Fe^{2+}).

Aceasta demonstrează existența unui efect electrocatalitic apreciabil al complexului AC-Fe^{3+} în procesul menționat.

Concluzii

Rezultatele obținute confirmă posibilitatea utilizării ECV ca material suport pentru obținerea de electrozi modificați cu AC, AC-Fe^{2+} și Ac-Fe^{3+}.

Electrozii modificați cu AC-Fe^{3+} manifestă un efect electrocatalitic remarcabil la reducerea H_2O_2.

Sunt necesare cercetări viitoare pentru stabilizarea acestora și pentru decelarea condițiilor optime de funcționare.

Bibliografie

1. COX, J. A., JAWORSKI, R. și KULESZA, P., Electroanalysis, **3**, 1991, p. 869
2. BALDWIN, R. și THOMSEN, K., Talanta, **38**, nr. 1, 1991, p. 1
3. KALCHER, K., Electroanalysis, **2**, 1990, p. 419
4. LABUDA, J., Selective Electrode Rev., **14**, 1992, p. 33
5. ITAYA, K., UCHIDA, I. și NEFF, J., Acc. Chem. Res., **19**, 1986, p. 162
6. ZHANG, J. și ANSON, F.C., J. Electroanal. Chem., **353**, 1993, p. 265
7. McCREERY, R. în BARD A. J. (ed) Electroanal. Chem., **17**, M Dekker, N.Y., 1990, p. 221
8. GILMARTIN, M.A.T. și HART, J.P., Analyst, **120**, 1995, p. 1029
9. MISIEGO, A.S. și CABANILLAS, A.G., Ann. Quim. Ser., **353**, 1993, p. 265

Intrat în redacție: 27. II 1996

REÎNNOIȚI - VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1998 LA REVISTA DE CHIMIE

DUMITRA LUCAN
IOANA PÎRVAN
MARIA RĂDULESCU
MANUELA FULGER
GHEORGHIȚA JINESCU

Tipuri de coroziune specifice generatorului de abur

C.Z.: 620.19

This paper presented the principal types of corrosion which can occur in CANDU 600 MWe Steam Generator. There are also, presented the operation conditions, the specifications reffering to the water chemistry and the construction materials of Steam Generator, the factors which have a great influence on the corrosion behaviour during the whole exploitation period of this equipment.

Operațiile de întreținere a unei centrale nuclearoelectrice (CNE) sunt deosebit de complexe și dificile, datorită naturii specifice acesteia. De aceea este necesar ca prin proiectare, printr-o alegere judicioasă a materialelor de construcție a instalațiilor aferente CNE și printr-o exploatare cât mai corectă să se asigure perioade de funcționare cât mai îndelungate.

Etapele importante ale unui plan de întreținere a instalațiilor aferente CNE sunt dezasamblarea și inspectarea componentelor în scopul stabilirii următoarelor obiective:

1. detectarea problemelor care au apărut după ultima inspecție, cu următoarele subpuncte:

a) determinarea cauzelor care le-au generat;

b) contactarea producătorului componentului respectiv în cazul când se constată că e vorba de un defect de material;

2. propunerea de măsuri corective în funcție de estimarea perioadei cât se consideră că va mai funcționa componentul respectiv care să implice, fie înlăturarea principalelor cauze care au condus la defectarea componentului, fie reproiectarea reperului respectiv.

3. implementarea măsurilor corective prin:

a) executarea de operații de curățire;

b) efectuarea reparațiilor;

c) înlocuirea componentului defect, eventual cu un component perfecționat, dacă acesta a fost realizat între timp.

Operațiile de întreținere trebuie făcute conform unei planificări la anumite intervale de timp, deoarece în acest fel pe lângă remedierea unor defecte cunoscute pot fi depistate eventuale defecte aflate în stadiu incipient, cauzele care le-au generat și măsurile corective care se impun.

În cazul instalațiilor nucleare, întreținerea pune probleme deosebit de dificile, atât datorită prezenței câmpului de radiații, cât și datorită complexității deosebite a instalațiilor.

Generatoarele de abur, echipamentele care asigură legătura între circuitul primar și cel secundar, ridică numeroase probleme de siguranță în funcționare, în special datorită prezenței coroziunii și distrugerilor de natură mecanică. Generatoarele de abur pun probleme la executarea operațiilor de întreținere datorită: - accesului practic limitat la diferite componente ale acestora cât și prezenței câmpului înalt de radiații existent pe partea circuitului primar.

Pentru construcția generatorului de abur se folosesc mai multe tipuri de oțeluri a căror coexistență în condițiile de mediu din generator ridică probleme deosebite în ceea ce privește coroziunea.

Ing. chim. DUMITRA LUCAN, ing. chim. IOANA PÎRVAN, chim. MARIA RĂDULESCU, ing. chim. MANUELA FULGER, Institutul de Cercetări Nucleare Pitești; prof. dr. ing. GHEORGHIȚA JINESCU, Universitatea Politehnica București

Coroziunea şi distrugerile de natură mecanică din generatorul de abur sunt rezultatul unor interacţiuni complexe între diverşi factori:

- controlul strict al chimiei apei;
- proiectarea termohidraulică adecvată;
- alegerea materialelor de construcţie a generatorului;
- folosirea unor materiale compatibile pentru întreg circuitul secundar;
- condiţiile de realizare a echipamentelor şi instalaţiilor;
- modul de operare.

Din aceste motive se impune o supraveghere atentă a problemelor de coroziune care apar în generatorul de abur, aceasta fiind necesară atât din punct de vedere economic, cât şi al siguranţei în funcţionare [1,2].

Materiale şi condiţii de mediu specifice generatorului de abur

Cel mai important factor în alegerea materialelor de construcţie a generatorului de abur îl constituie rezistenţa lor la coroziune în condiţii speciale de operare.

Parametrii principali de operare ai generatorului de abur sunt următorii:

D_2O	H_2O
$t_{in} = 309°C$	$t_{in} = 187,2°C$
$t_{ies} = 290°C$	$t_{ies} = 260°C$
$p_{in} = 9,887$ MPa	$P_{in} = 6,700$ MPa
$p_{ies} = 9,625$MPa	$P_{ies} = 4,695$ MPa

Utilizarea materialului Incoloy-800 pentru ţevi s-a făcut din următoarele considerente:

- prezintă rezistenţă bună la coroziune fisurantă sub sarcină, comparativ cu Inconel-600;
- eliberează o cantitate mult mai mică de produşi radiaoctivi în circuitul primar;
- are rezistenţă mare la coroziunea fisurantă în mediu alcalin (cu 20% mai mare faţă de Inconel-600).

În componenţa generatorului de abur intră următoarele oţeluri: Incoloy-800 (tuburi), Inconel-600 (placare placă tubulară), oţel inox SA 240-410 S (suporţi intermediari), oţel carbon SA 516-gr. 70 (manta, cicloane), oţel carbon SA 508 cl.2 (placă tubulară) [3].

Controlul chimic al apei se realizează prin menţinerea între anumite limite a parametrilor care influenţează comportarea la coroziune a materialelor generatorului de abur: cantitatea şi compoziţia produşilor de coroziune, impurităţile (săruri dizolvate) şi agenţii de oxidare.

Deşi produşii de coroziune nu sunt direct responsabili de producerea coroziunii, ei constituie principala cauză a acumulării şi concentrării speciilor agresive care pot conduce la o varietate de forme de coroziune. Produşii de coroziune vor fi transportaţi din generatorul de abur în întreg sistemul, făcând să apară probleme legate de coroziune şi în zone în care acest lucru în aparenţă nu ar fi posibil. Principala sursă de pătrundere a oxigenului şi a impurităţilor sunt scurgerile de apă de răcire de la condensator. Concentrarea impurităţilor este responsabilă de iniţierea, propagarea şi accelerarea proceselor de coroziune de la tubulatura generatorului de abur. De aceea, se impune un control atent al chimiei apei, adaosului de reactivi şi gradului de curăţire asigurată după activităţile de întreţinere sau reparaţii.

Parametrii chimici ai apei de răcire din generatorul de abur sunt prezentaţi în tabelul 1 [4].

Tipuri de coroziune specifice generatorului de abur

Degradările datorate coroziunii se pot clasifica în două grupe mari: degradări finalizate prin fisurare şi degradări care nu implică fisurarea. Degradările corozive produse în absenţa unei tensiuni semnificative (aplicată, reziduală sau datorată depunerii de produşi de coroziune) nu se vor finaliza prin fisurare, exceptând anumite cazuri, cum ar fi cel al coroziunii intergranulare.

Coroziunea care nu implică fisurarea se poate manifesta în următoarele trei forme specifice:

1) coroziune generalizată;
2) coroziune localizată (pitting la tuburile de Incoloy-800);
3) coroziunea în crevasă.

Tabelul 1

PARAMETRII CHIMICI AI APEI DE RĂCIRE DIN GENERATORUL DE ABUR [4]

Nr. crt.	Parametrul	Domeniu permis	Valoare optimă
1	*p*H 25°C	8,9-9,4	9,4
2	Sodiu (μg / kg H_2O)	70	conținut cât mai mic posibil
3	Oxigen dizolvat (μg / kg H_2O)	5	5
4	Hidrazină (μg / kg H_2O)	200	200
5	Solide dizolvate (μg / kg H_2O)	10	conținut cât mai mic posibil
6	Siliciu (μg / kg H_2O)	1	1
7	Clor (μg / kg H_2O)	0,1	conținut cât mai mic posibil
8	Fier (μg / kg H_2O)	10	10
9	Cupru (μg / kg H_2O)	2	2

Degradările corozive care conduc la fisurare apar în următoarele condiții:

a) coroziune fisurantă sub sarcină (SCC) sub tensiune constantă în zona afectată termic din apropierea sudurilor.

b) SCC sub tensiune monoton crescătoare în timpul producerii denting-ului în generator.

c) coroziunea la oboseală sub tensiuni ciclice a tuburilor din Incoloy-800.

Coroziunea generalizată

Numeroși cercetători [5] au demonstrat că oțelurile inox și aliajele bogate în nichel prezente în generatorul de abur suferă o coroziune generalizată, vitezele lor de coroziune având în timp o variație aproximativ parabolică.

Vitezele de eliberare a produșilor de coroziune scad, de asemenea, în timp urmărind diverse cinetici.

Coroziunea generalizată este preponderentă în cazul oțelurilor carbon.

Deoarece majoritatea studiilor s-au efectuat în autoclave statice se impune o grijă deosebită dacă se dorește extrapolarea rezultatelor pentru condițiile tipice din instalația nucleară, când se adaugă influența transferului termic și a circulației agentului de răcire datorită parametrilor termohidrodinamici.

Mecanismul coroziunii acestor materiale constă în formarea a două straturi suprapuse de compuși , cel din exterior fiind cristalin. Folosind acest model, Lesurf [6] a presupus că viteza totală de formare a filmului este controlată de viteza de migrare a speciilor de fier solubile în apă prin porii din stratul de oxid: o parte din fierul oxidat e încorporat în magnetita formată în zona de contact cu substratul metalic (formând deci filmul interior), iar restul este transportat în soluție, la marginea exterioară a stratului de oxid unde poate să precipite formând filmul exterior cristalin sau se produce eliberarea lui în masa soluției precipitând aleator.

Produșii de coroziune antrenați în fluidul de lucru se vor depune în regiunile cu circulație lentă contribuind astfel la inițierea coroziunii în zonele respective.

Coroziunea localizată

Coroziunea localizată presupune dizolvarea locală rapidă pe adâncime apreciabilă, care poate să producă distrugerea materialului de bază.

Coroziunea localizată este un fenomen extrem de periculos pentru că se produce de cele mai multe ori în medii puțin agresive - în care coroziunea generalizată e nesemnificativă - și este destul de greu de detectat datorită localizării și dimensiunilor extrem de mici.

Coroziunea prin stricțiune (denting)

În cazul utilizării tratamentului cu fosfați al apei de răcire, urmat de un tratament cu amine volatile (AVT), s-a constatat apariția unui atac coroziv numit denting. Acest fenomen constă în deformarea prin

strictiune a tuburilor din Incoloy-800 din cauza creşterii volumului produşilor de coroziune formaţi între placa suport intermediar din oţel carbon şi tubul de Incoloy-800.

În jurul fiecărui tub de Incoloy-800 care străbate palca suport intermediar există un joc de câteva zecimi de milimetru. În interiorul acestui spaţiu s-a observat o coroziune accelerată a oţelului carbon în urma căruia rezultă magnetită. În timp, magnetita produsă se acumulează şi exercită o forţă de compresie asupra tubului care se poate deforma, producând o strictiune locală în ţeava numită dent.

Această coroziune denting poate conduce şi la blocarea sondelor prin care se face controlul periodic prin curenţi turbionari, al fasciculului tubular.

Dentingul este deci o manifestare a coroziunii în crevasă, crevasa dintre tub şi placa suport în care are loc o concentrare iniţială de specii acide (cloruri, sulfaţi).

Ionii de oxigen, cupru şi nichel acţionează ca acceleratori ai fenomenului denting. Apariţia acestui fenomen se poate evita prin alegerea unei soluţii constructive adecvate pentru suporţii intermediari (suporţi tip grilaj), utilizarea oţelului inox pentru realizarea acestor suporţi, utilizarea încă de la pornire a tratamentului cu amine volatile şi eliminarea cuprului din componenta echipamentelor circuitului secundar.

Coroziunea sub stratul de impurităţi depus (wastage)

Un alt tip de coroziune care poate să apară la tratarea apei cu fosfaţi este coroziunea "wastage". Aceasta apare sub depunerile de pe suprafaţa tubului, în zonele în care există perioade alternante de umeziri-uscari .

Se ştie că în timpul exploatării generatorului de abur pe placa tubulară se depune un şlam care atinge o înălţime de 30 cm sau mai mult. Pe măsură ce conţinutul de şlam creşte, agentul de răcire nu mai poate ajunge până la suprafaţa pe care s-a depus şlamul pentru a înlocui lichidul evaporat prin fierbere. Temperatura în această regiune devine egală cu cea a agentului primar. Regiunea în care se constată cea mai mare coroziune este cea de la interfaţă, în care au loc umeziri şi uscări alternante, ceea ce duce la subţierea tubului de Incoloy-800 [5].

Acest fenomen poate fi diminuat prin utilizarea unor soluţii constructive adecvate.

Coroziunea în puncte (pitting)

Coroziunea pitting poate fi prezentă atât pe tuburile de Incoloy-800 cât şi pe placa tubulară. Astfel, s-au observat ciupituri (pitturi) adânci de 0,02-0,05 mm pe tuburile de Incoloy-800 în crevasele în care a apărut dentingul provocat de o concentrare mare a clorurilor. S-a mai observat pitting şi pe placa tubulară, mai ales sub depunerile de nămol [5].

Coroziunea fisurantă sub sarcină

Acest tip de coroziune s-a constatat că apare mai des în regiunea superioară a tuburilor de Incoloy-800, acolo unde sunt curbate în formă de U, dar s-au observat fisurări şi în alte zone ale tuburilor.

Fisurările apărute în zona curburii în formă de U au fost în general iniţiate din interiorul tubului. Examinarea unor asemenea tuburi a arătat că aceste fisuri iniţiate pe partea agentului primar sunt de natură intergranulară orientate de-a lungul axei longitudinale a tubului [5].

Factorii implicaţi în fisurarea tubului în zona curburii în formă de U sunt:

a) factori microstructurali, caracteristicile referitoare la rezistenţă şi duritatea materialului;

b) tensiunile reziduale sau latente care iau naştere în timpul fabricării, îndoirii şi instalării;

c) forma tubului, raza îndoiturii rezultată din procesul de prelucrare;

d) mărimea şi frecvenţa ciclărilor, forma tensiunilor induse în timpul operării generatorului de abur;

e) chimismul mediului sau factorii de mediu.

Examinarea fisurilor produse pe partea neîndoită a tuburilor defectate a relevat faptul că SCC a apărut în punctele în care denting-ul a progresat în aşa măsură încât tuburile şi-au pierdut forma circulară devenind ovalizate sau ondulate. S-a constatat producerea fisurilor în locurile în care a existat cea mai mare tensionare, ele fiind iniţiate fie pe suprafaţa interioară, fie pe cea experioară. Un al treilea tip de manifestare a SCC iniţiată prin atac granular din interior este regiunea de trecere de la zona expandată la cea neexpandată - la îmbinarea cu placa tubulară - unde există tensiuni mari la care sunt supuşi pereţii tubului.

Degradări mecanice ale tuburilor generatorului de abur

Degradările mecanice, care pot afecta tuburile generatorului de abur pot fi împărţite în următoarele categorii: uzura prin vibraţii (fretting) şi fisurarea la oboseală.

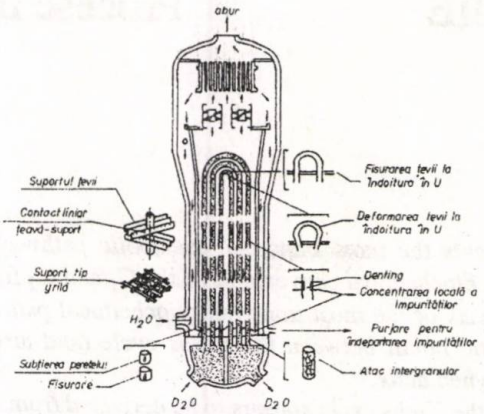


Fig. 1. Generatorul de abur CANDU-zone afectate de coroziune [1]

Aceste degradări fac parte din categoria atacului localizat.

Forța care le determină este produsă de vibrația tuburilor, indusă de curgerea fluidului.

Coroziunea apare de această dată ca un factor suplimentar care accelerează degradarea mecanică a țevilor, ea acționând sinergetic. Efectul acțiunii sinergetice a celor doi factori variază de la erodarea filmelor pasive prezente pe materiale până la efectele acceleratoare ale unor medii agresive asupra calității metalului.

Datorită vibrațiilor în zona de contact țeavă - suport, țeava își poate reduce considerabil grosimea ajungând uneori la fisuri. Tot vibrațiile sunt responsabile de degradarea excesivă a barelor antivibrație utilizate la unele generatoare de abur, fapt corectat prin înlocuirea lor. În cazul fisurilor inițiate pe defecte (de exemplu în zonele în care a avut loc o subțiere locală a pereților tuburilor) pe suprafața exterioară a tuburilor s-a evidențiat un atac transgranular. Mecanismul inițierii acestor fisuri include coroziunea fretting la oboseală și localizată asistată de prezența unor specii corozive în mediu.

În figura 1 sunt prezentate schematic și tipurile de atac coroziv specifice generatorului de abur.

Concluzii

Apariția coroziunii în generatorul de abur pune probleme de natură economică, de siguranță în exploatare și de prognozare a duratei de funcționare post- defectare a componentelor acestui echipament.

Factorii, care influențează comportarea la coroziune a componentelor generatorului de abur pe parcursul exploatării și după operațiile curente de întreținere sunt prezentați sub forma tipurilor de coroziune susceptibile să apară, dintre care cea mai periculoasă este coroziunea localizată cu formele ei specifice: SCC, denting, wastage, pitting, interganulară etc.

Este prezentată corelația între natura materialelor folosite în construcția diferitelor părți componente ale generatorului de abur, caracteristicile chimice ale mediului circulant și modul în care anumite anomalii ale acestora pot conduce la apariția diverselor tipuri de coroziune.

Sunt, de asemenea, trecute în revistă, plecând de la corelațiile amintite anterior, măsurile care se impun în vederea diminuării eventual prevenirii coroziunii componentelor generatorului de abur.

Bibliografie

1. SPEIDEL, M.O., Predictive Methods for Assesing Corrosion Damage to BWR Piping and PWR Steam Generators, Japonia 1978, p. 31
2. CORIOU, H., Les problemes de corrosion localisée dans le LWR, Le XXII Congrès Nucleaire de Rome, 1977
3. *** Design Manual Chemistry Control, DM-XX-0308 / 01200-001
4. *** Operating and Maintenance Manual for Cernavodă Steam Generators, BWC Report - 222-7505-0 & M. REV. 1
5. GREEN, S.J., PAINE, P.N., Materials Performance in Nuclear Pressurized Water Reactor Steam Generators, Nuclear, Technology, **55**, nr. 1, 1981p. 10
6. LESURF, J.E., AECL 5049, 1974

Intrat în redacție: 5 II 1997

BIOTEHNOLOGIE Procese metilante - VIII

C.Z.: 577. 1

This paper presents the most important metabolic pathways in which are involved various biochemical conversions of the C_1 and C_2 fragments.
The various aspects of the most important biochemical pathways evolutions suggests a genetic raport between the Krebs cycle (and also the glyoxilate cycle) and the Lynen helix.
In other therms, the Krebs cycle appears to be derivated from the Lynen helix. Are also presented few other arguments like as the existence of hibride molecules containing both structures of the two metabolic cycles (i.e. Krebs and Lynen). Is discussed the involvement of the high-energy structures likeas cetenes in the explanation of the great reactivity of the compounds involved in the C_2 and C_1 fragment biochemical transformations. Are presented biochemical maps in which the different conversion of the C_1 and C_2 fragments are presented.

Producerea proceselor metilante constituie, în ultimă instanță, un aspect particular al uni metabolism ceva mai general, metabolismul binar și ternar, al fragmentelor C_1. Trebuie însă precizat faptul că metabolismul binar, adică al hidrocarburilor, devenit ternar prin participarea oxigenului (care are funcția de activare și dirijare), este în esență metabolismul combinat al metabolismelor fragmentelor C_1 și C_2. Între aceste două tipuri de metabolisme (ale fragmentelor C_1 și C_2) există multiple comunicații precum și multiple posibile căi de reacție dintre care unele sunt, iar altele nu sunt exploatate de biosisteme. În tentativa de a sugera cel puțin în parte aceste realități și posibilități metabolice am prezentat în figura 1 o încercare de sinteză schematică a acestor procese.

Așa cum deja am mai spus cele mai importante procese naturale la care participă fragmentele C_1 sunt, așa cum se vede și în figura 1, metanogeneza și fotosinteza. În ceea ce privește metanogeneza indiferent de tipul natural de proces care este avut în vedere, procesul, în ansamblul său, este unul catabolic, convergent, simplificator. El își are începuturile în metabolismul cuaternar, pentru a continua cu cel ternar (CH_3COOH) și în cele din urmă sfârșind cu cel binar (CH_4CO_2). Catenele hidrocarbonate superioare sunt reduse în cele din urmă la unități C_2 (CH_3-COOH) care în ultima etapă se descompun în fragmente C_1 (CH_4 și CO_2). Totuși, deși fenomenul nu pare a fi foarte bine studiat, există și o cale de reconstituire a unității C_2 (CH_3COOH) prin care cele două fragmente CO_2 și CH_4 se reasociază. În mod formal, un asemenea proces, așa cum este el prezentat în figura 1, constă într-un proces de carboxilare a metanului (așa cum decarboxilarea CH_3COOH poate fi considerată o metilare a protonului). În mod logic procesul formării CH_3COOH din CO_2 și CH_4 ar consta într-o primă etapă într-un proces de adiție a anionului metil la molecula CO_2, prin care s-ar forma anionul acetat. Adiția protonului la acesta nu este procesul care să ridice probleme de mecanism. Problema cu adevărat dificilă este aceea de a găsi condițiile (în cadrul biosistemelor) în care să aibă loc formarea anionului metilic și mai ales pe calea unei disocieri heterolitice a legăturii carbon-hidrogen a metanului. Deși, în mod aparent acest proces ar putea să pară foarte dificil, realitatea ar putea să nu fie totuși aceasta dacă vom ține cont de faptul că în acest compus (metanul) electronul realității notorii a carbonului îi este asociată electropozitivitatea atât de pronunțată a hidrogenului. În fine, chiar dacă procesul disocierii "in vivo", a metanului nu este încă studiat, posibilitatea producerii sale nu poate fi totuși foarte mică. Se mai adaugă acestui fapt, presupus de noi, că un asemenea proces ar realiza un fapt excepțional pentru stabilitatea nu doar a biosferei ci chiar a climei planetei. Este vorba despre realizarea prin acest proces a unui efect de protecție dublu împotriva efectului de seră, căci astfel două gaze care determină acest efect (CO_2 și CH_4) ambele intens produse de biosferă se vor neutraliza reciproc prin formarea compusul fundamental al sintezei organice în biosisteme (i.e. acidul acetic). Fenomenul ar putea să nu fie întâmplător căci așa cum acidul acetic ar putea fi un derivat al fotosintezei prin formarea sa din izomerizarea aldehidei hidroacetice (un posibil produs primar al procesului),

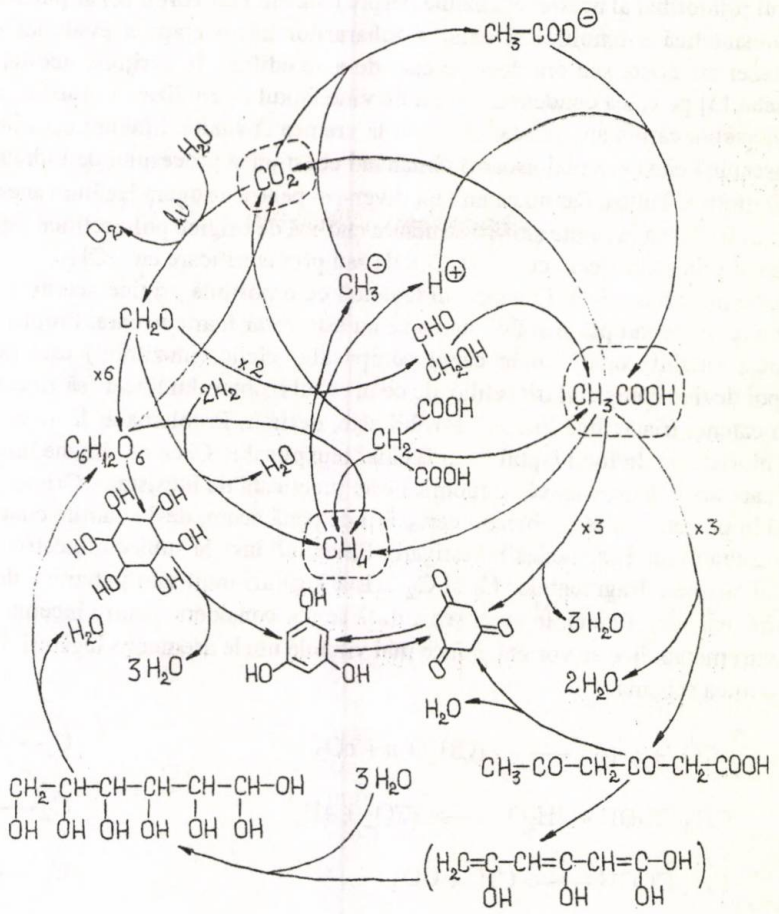


Fig. 1.

tot astfel acidul acetic s-ar putea dovedi, pentru sinteza monozaharidelor o alternativă la procesul fotosintezei. În acest sens putem spune că nu este întâmplător faptul că prin formulele lor brute și aldehida hidroacetică și acidul acetic sunt asimilabili hidraților de carbon C_2 ($C_2H_4O_2$).

Așa cum se observă în figura 1 am desemnat ca produs primar al fotosintezei aldehida formică deși, așa cum se cunoaște bine, formarea acesteia nu are loc. Totuși, în acest fel am ținut să subliniem nu atât procesul fizic al fotosintezei, cât mai ales esența lui din punct de vedere al nivelului de oxidare, căci nu este întru nimic discutabil faptul că zaharurile (indiferent că pare sau impare ca număr de atomi de carbon) conțin atomi de carbon aflați la nivelul de oxidare a aldehidei formice, tot un hidrat de carbon (adică cel mai simplu CH_2O). Ceva mai mult, în cadrul acestor structuri această aldehidă formică își menține încă o suficientă independență derivată din stabilitatea sa mult superioară celei a oricărui zahar care ar putea fi considerat. De altfel, o asemenea diferență se și exprimă fenomenologic, zaharurile având două comportări termice absolut caracteristice: separarea carbonului de apă (procesul carbonizării) și depolimerizarea cu formare a CH_2O. Așa cum există posibilitatea conversiei fermentative a zaharurilor (de exemplu a hexozelor) la CH_4 este posibil ca și fragmentele mai mici (inclusiv C_1) să poată ajunge la acest final, însă evident, cu ajutorul unui proces hidrogenant, așa cum se arată și în figura 1. Rămâne însă deosebit de important faptul că între metabolismul fragemntelor C_2 (CH_3COOH) și C_1 (CO_2 și CH_4) există legături deosebit de puternice, esența trecerii de la C_1 la C_2 (formarea CH_3COO^- și apoi a CH_3COOH) putând fi privită și ea ca un proces metilant:metilarea bioxidului de carbon.

De altfel, între metabolismele acestor două tipuri de fragmente (C_1 și C_2) există, ca finalitate, o autentică relație de complementarism, exprimată în posibilitatea ambelor de a forma compuși comuni. Iată, de exemplu, conversia fotosintetică a CO_2 la zaharuri (hexoze) conduce la formarea, pe calea unui cicloaldolizări intramoleculare, a inozitolului (și a izomerilor săi) de la care, prin eliminarea a trei moli de apă, se poate obține floroglucina sau 1,3,5 tri-cetociclohexanul, același compus care se poate forma așa

cum am mai arătat [1] prin condensarea trimoleculară ciclizantă a acetatului (evident sub forma acetil-coenzima A). Rolul primordial al acestei coenzime despre care am mai vorbit [2] ar putea să fie legat chiar de formarea nefotosintetică a fenolilor și chiar a zaharurilor într-o etapă a evoluției vegetale în care fiziologia fotosintezei nu exista sau era doar pe cale de a se edifica. În sprijinul acestei idei, a formării zaharurilor din acetat [3] pe calea condensării acestuia vine faptul că enolizarea grupelor cetonice, este un fapt indiscutabil și asupra căruia am insistat suficient la vremea cuvenită. Singura chestiune de mecanism (dar aceasta nu înseamnă că și cea mai ușoară) rămânând chestiunea procesului de hidratare a enolului cu formarea structurii diolice. Totuși, dar nu ca un fapt divers, ci pentru a sugera legătura acestor metabolisme (C_1 și C_2) reamintim faptul că în multe situații structura enolică de origine poliacetilică este stabilizată prin derenativizare tocmai prin esterificare cu ...CH_3COOH sau prin eterificare cu ...CH_3-.

Desigur, cele presupuse de noi mai sus în legătură cu o posibilă origine acetilică a zaharurilor, nu constituie o chestiune foarte simplă și soluționarea sa nu este chiar foarte ușoară. Problema reciprocă este și ea, de asemenea, valabilă odată ce în cazul compusului ciclic (inozitolul) este posibilă formarea trienolului care apoi devine compusul triacetilic, de ce în cazul izomerului linear (să zicem glucoza nu ar fi posibilă formarea catenei triacetilice lineare? Posibil este, desigur. Problema ar fi de ce sistemul nu este practicat de către biosisteme. În fond faptul nu ar fi chiar inexplicabil. Ceea ce rămâne însă de făcut ar fi de găsit situațiile în care această alternativă economică este practicată de biosistem. Oricum, această direcție de cercetare, până în prezent, nu face obiectul cercetării de până acum, deși anumite concluzii deosebit de interesante ar fi rezultatul unei asemenea investigații. Revenind însă la subiectul nostru principal, trebuie spus că între metabolismele fragmentelor C_1 și C_2 există legături mult mai puternice decât ne-am putea imagina la o privire mai superficială. În acest sens, dacă se vor considera, pentru început reacțiile globale, ale unor căi și cicluri metabolice se vor putea face mai vizibile unele asemenea legături. În acest sens vom prezenta mai jos o mică schemă:

Fotosinteză:	$n CO_2 + n H_2O \longrightarrow (CH_2O)n + n O_2$	$C_1 \xrightarrow{X\,4} C_1 \longrightarrow C_6$ gluc.
Ciclul Krebs:	$CH_3\text{-}COOH + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 4H_2$	$C_2 \longrightarrow C_1$ Ox
Metanogeneză:	$CH_3\text{-}COOH \longrightarrow CH_4 + CO_2$	$C_1 \longrightarrow C_1$ Red + Ox
Spira Lynen:	$2CH_3\text{-}COOH + 2H \longrightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}COOH + 2H_2O$	$C_2 \rightarrow C_4 \rightarrow C_6$
Ciclul Glioxilat:	$2CH_2\text{-}COOH \longrightarrow (CH_2\text{-}COOH)_2 + 2H$	$C_2 \longrightarrow C_4$

În această schemă se pot observa anumite elemente mai deosebite. Astfel, fotosinteza se prezintă ca un proces reducător în care, în mod generic, putem spune că se trece de la un fragment C_1 (CO_2) spre un alt asemenea fragment în vederea polimerizării (să remarcăm faptul că molecula de CO_2 nu are o asemenea posibilitate în condițiile formării unor legături carbon-carbon). În ceea ce privește ciclul Krebs înainte de a face o examinare mai detaliată a sa trebuie să constatăm că ea reprezintă în raport cu fotosinteza un proces invers în sensul că în timp ce fotosinteza pornește de la CO_2, ciclul Krebs conduce la CO_2. De asemenea în timp ce fotosinteza produce O_2, ciclul Krebs produce H_2. În ceea ce privește raportul între cele două tipuri de metabolisme, ciclu Krebs constituie calea trecerii de la fragmentele C_2 la C_1 (adică de la CH_3COOH la C_1). Metanogeneza un alt proces de acest fel se caracterizează în ultima sa etapă prin trecerea de la același fragment C_2 (CH_3COOH) ca și în cazul ciclului Krebs la fragmentele C_1. Spre deosebire de ciclul Krebs, unde procesul evoluează spre un singur fel de fragmente C_1 (CO_2), în cazul metanogenezei, pornindu-se de la același fragment C_2 (CH_3COOH) se ajunge la fragmente C_1 foarte diferite (CO_2 și CH_4). S-ar putea spune și este corect să se spună, că acest ultim (și de fapt cel mai reprezentativ) act al metanogenezei este un proces tipic de disproporționare. În fine, ciclul glioxilatului, o cale metabolică prin care molecula CH_3COOH se dublează în mod reducător este un proces tipic de elongare catenară de tip reducător. De altfel, în privința proceselor de dublare a unităților C_2, adică CH_3-COOH, dacă ar fi să folosim ca simbol al acestei molecule o săgeată al cărei vârf să aibă semnificația grupei acilante carboxil am putea spune că aceste procese pot fi, în principiu, de trei feluri, după modul cum cele două molecule de acid acetic se orientează în procesul cuplajului lor binar. Acestea ar fi: –> –>, în același sens (ca în spira Lynen); <– –> în sensuri opuse, cu extremitățile acilante orientate spre exterior (ca în ciclul glioxilat) și –> <– în sensuri opuse, cu extremitățile acilante orientate spre interior (ca în cazul

sintezei diacetatului și a derivaților săi). În mod formal primul proces (–> –>) este o deshidratare (-H_2O), cel de al doilea (<– –>) o dehidrogenare (-2H), iar cel de al treilea (–> <–) o oxidare (-2OH). Am putea spune că primul proces întrunește elementele celorlalte două, sau în alți termeni, că cele două procese ar fi variante ale primului care elimină și H și -OH (adică H_2O). În privința acestor trei tipuri de procese am putea observa, de asemenea, că ele au grade variabile de generalitate, care pot fi evidențiate dacă va fi considerată distribuția lor taxonomică. Astfel spira Lynen (–> –>) reprezintă procesul de maximă generalitate, constituind una dintre căile metabolice nu numai cele mai standardizate, dar în același timp și cele mai evoluate, structura acestui sistem polienzimatic fiind exprimată nu numai în plan informațional și apoi energetic dar și în plan material, în sensul existenței unei structuri materiale specifice care determină secvențialismul inextricabil al proceselor enzimatice componente, indiferent de sensul în care acest proces decurge. De asemenea, subliniem că acest proces este atât de asociativ acționând în sens sintetizant (la fel ca procesul fotosintezei, dar pornind de la unitatea C_2, în timp ce aceasta pornește de la unitatea C_1), cât și disociativ, acționând catabolizant, într-o direcție care indică drept finalitate metabolică tocmai cuplajul cu ciclul Krebs. Cel de al doilea proces dimerizant al unităților C_2 este ciclul glioxilat, caracteristic lumii vegetale. Acest proces, deși o variantă a ciclului Krebs (proces disociativ de conversie a unităților C_2 la unități C_1) este în opoziție cu ciclul Krebs un proces tipic sintetizant el realizând dublarea unității C_2. În fine ultimul proces, sinteza diacetilului (–> <–) este procesul de cea mai redusă generalitate, el fiind caracteristic microorganismelor (și anume formele mai rudimentare, adică bacteriile. O schematizare sintetică prin care să fie pusă în evidență această situație am putea-o exprima în "scara evoluției proceselor". Să examinăm în mod succint aceste căi metabolice specifice conversiei unităților C_2. Pentru aceasta vom acorda prioritate celor mai evoluate și mai standardizate procese adică spirei Lynen și ciclului Krebs. Deoarece în opinia noastră, din punct de vedere evolutiv ciclul Krebs este ulterior spirei Lynen (în temeiul unom argumente pe care le vom repeta în cele ce urmează) vom începe cu prezentarea spirei Lynen. De altfel, dacă privim spira Lynen (în sensul său disociativ) ca furnizoare de materie primă pentru ciclul Krebs, o asemenea succesiune evolutivă ne va apărea ca logică. Pentru aceasta în figura 2 vor fi prezentate elementele cele mai interesante ale spirei Lynen. Evident, am procedat în mod extrem de simplificator ignorând (în mod grafic) participarea coezimei A pentru a face mai vizibile aspectele strict chimice ale procesului.

Pentru aceasta după prezentarea celor patru reacții constitutive am procedat la însumarea lor spre a obține ecuația procesului global. În acord cu rezultatul obținut procesul ar consta în dublarea reducătoare a unității C_2 (CH_3COOH) cuplată cu eliminarea apei. În mod global desfășurarea procesului poate fi considerată în cele două sensuri posibile ale sale. Asupra acestor sensuri trebuie reținut faptul că ele nu au numai o existență probabilistică, deoarece lor le corespund în realitate două procese distincte, ceea ce impune concluzia că biosistemele însele încep procesul ca având o evoluție binară. În această ordine de idei, a concepției structurale a biosistemelor, există un sens sintetic prin care unitatea C_2 (am spune unitate dimeră) se agregă cu altă unitate. Procesul avansând pe această cale conduce, de fapt, spre construirea unor structuri alcanice (C_{2n}) și este un proces reducător care pe măsură ce progresează se integrează tot mai puternic metabolismului binar (C, H) deoarece fracțiunea procentuală reprezentată de oxigen devine tot mai mică (trecând peste faptul că această minoritate, ce reclamă apartenența la metabolismul ternar - C,H,O - este în postura unei orincând posibile eliminări pe calea unei decarboxilări).

De altfel această fracțiune tot mai redusă de atomi de oxigen este de natură de a ne prilejui observația că eliminarea sa îmbracă forma unui proces prin care trecerea formală de la metabolismul ternar la cel binar se face prin eliminarea unui fragment C_1, adică CO_2, întocmai ca în cazul metanogenezei cu care spira Lynen se aseamănă și în temeiul comun al calității de cale metabolică producătoare de alcan (activat prin gruparea carboxilică adică tocmai prin fragmentul C_1). În acest sens am putea spune că spira Lynen este o dilatare, o evoluție a metanogenezei. În acord cu acest fapt repartiția taxonomică a proceselor pare să justifice punctul de vedere expus. Metanogeneza, proces relativ simplu și exclusiv degradativ, își manifestă valența sintetică (sinteza CH_n) numai în ultima etapă și la cele mai modeste niveluri posibile ale seriei (CH_4, C_2H_6 și C_3H_8). Ceva mai mult, în acord cu aceste rezultate modeste ea este rezultatul activității celor mai puțin evoluate vietăți cu organizare celulară (bacteriile) și care, implicit, au și unul dintre cele mai modeste potențiale informaționale. În contrast cu acest început modest, spira Lynen, ajunsă prin evoluție proces standardizat, de generalitate maximă, aparține celor mai evoluate biosisteme dotate cu cele mai înalte potențiale informaționale. Nu întâmplător în sensul său sintetic spira Lynen manifestă una dintre cele mai specifice trăsături ale biosistemelor: caracterul anticipativ. Aceasta se materializează în etapa formării legăturii duble care prin configurația sa *trans* este o anticipare a structurii de zig-zag

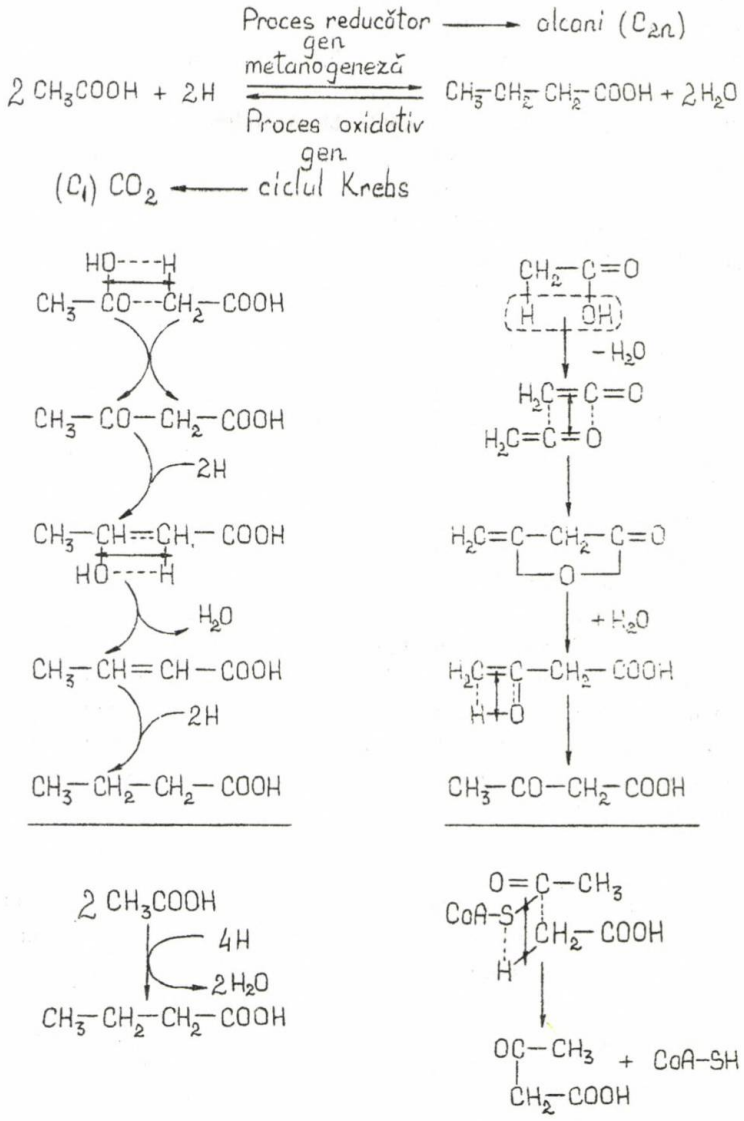


Fig. 2.

specifică pentru catenele *n*-alcanilor. Iată deci un caz de anticipație geometrică la nivelul unei structuri moleculare care este una relativ simplă. Considerarea celui de al doilea sens al spirei Lynen adică sensul degradativ, arată pentru acest proces caracterul său oxidativ manifestat în producerea de hidrogen, întocmai ca și ciclul Krebs cu care, de altfel, se și prelungește. Producerea de hidrogen ca și eliminarea CO_2 (C_1) după cuplarea cu ciclul Krebs, amintește încă odată de procesul metanogenezei căruia eliminarea unității C_1 (CO_2) îi este specifică. Putem spune că în sensul direct (sintetic, spira Lynen este un proces reducător polimerizant (nC_2) în timp ce în sens invers, ea este un proces oxidativ în care se ajunge la unitate (C_2) care mai apoi va face obiectul dezagregării (așa cum se petrec lucrurile și în cazul degradării zaharurilor). În fine, pentru a face o simplificare dar nu o excludere von reveni asupra coenzimei A sau mai exact vorbind, asupra rolului coenzimei A. Pentru a face o ilustrare a acestui rol în figura 2 este prezentată situația primului proces chimic cel prin care este deschisă calea sintezei, adică exact procesul dimerizării acetilice. Așa cum se prezintă în biosisteme procesul pare destul de simplu, componenta metilenică (CM) participă cu un atom de H, în timp ce componenta carbonilică (CC) participă cu o grupare SH (substitutoare a unei grupe -OH din considerente energetice de activare). Pentru a realiza dimensiunea complexității acestui proces adus la un asemenea grad de simplitate de către evoluția biosistemelor ne-am permis prezentarea căii clasice prin care s-ar putea desfășura un asemenea proces dacă am utiliza reacțiile puse la dispoziție de către chimia organică [4]. Precursorul acestui început de proces metil etena ($H_2C=C=O$) unul dintre cei mai reactivi compuși (instabilă chiar și la -80°C) din chimia organică s-ar forma din acidul acetic (același din procesul nostru biochimic) în condiții de reacție dintre cele mai

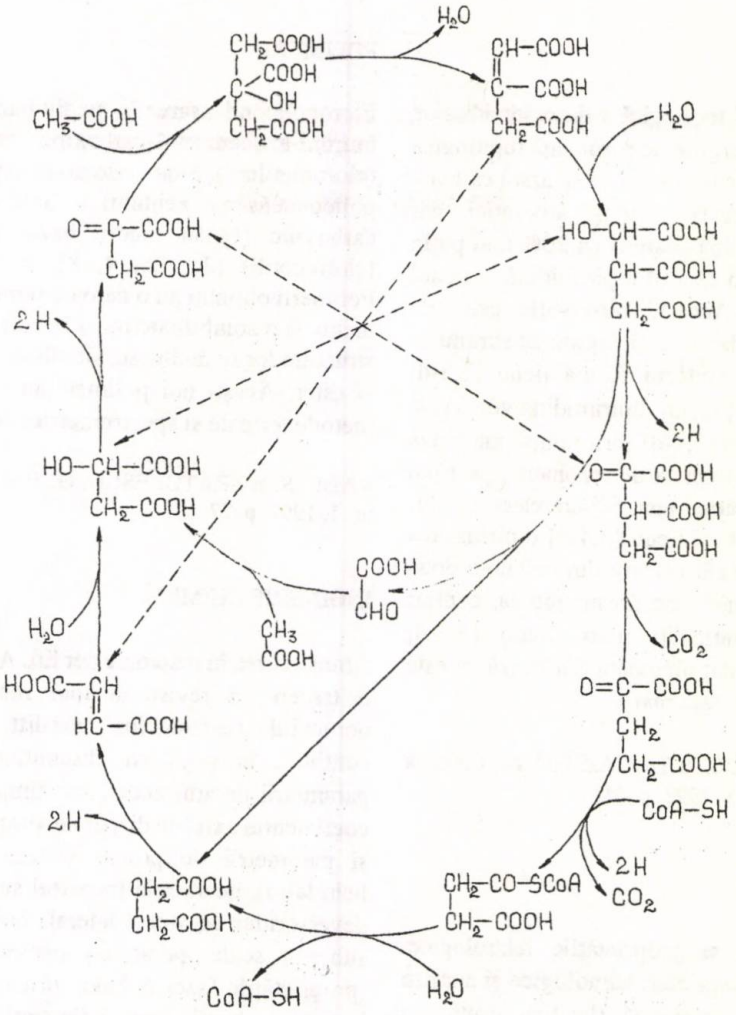


Fig. 3.

energice cu putință (+700°C). Acest compus extrem de reactiv (și deci extrem de greu de controlat) se va combina cu el însuși cu formarea unei noi legături C-C și apariția unei structuri lactonice. Aceasta, prin hidroliză va forma un derivat (instabil) cetoenolic (despre existența unor asemenea derivați am discutat deja) prin a cărui izomerizare se va ajunge la dimerul în cauză. Să remarcăm faptul că dimerizarea biochimică rezumă o catenă de trei reacții la care, în mod normal, participă compuși de o mare instabilitate și deci care oferă posibilități de control extrem de limitat. Toate aceste procese sunt eliminate de un singur proces enzimatic a cărui primă și cea mai importantă caracteristică este una informațională adică existența controlului absolut asupra evoluției procesului (și să reținem aceasta în condițiile în care în procesul dat sunt angajate energii dintre cele mai mari). Limitându-ne la analiza primei reacții am ținut să rămânem în limitele stricte ale subiectului nostru, deoarece de la produsul acestei reacții nu mai suntem în domeniul unității C_2 ci a polimerilor săi. În privința coenzimei A ne rezervăm posibilitatea unei discuții separate așa cum a fost și cazul coenzimelor specifice manevrării fragmentelor C_1. În fine, în ceea ce privește cea de a doua cale metabolică la care făceam referire, ciclul acidului Krebs, prezentarea sa o vom face în paralel cu un alt ciclu (de fapt derivat din el) - ciclul glioxilatului. Prezentarea grafică a acestor două cicluri este făcută în cadrul figurii 3*.

*Va urma

Documentare

CHIMIE FIZICĂ

Energiile de rezonanță topologică a tienopirimidinelor. Se discută despre energiile de rezonanță topologică ale tienopirimidinelor izomerice și se arată că toate tienopirimidinele pot fi compuși aromatici, dar tienol [2,3-d] pirimidină poate fi cu 20% mai puțin aromatică decât tieno (2,3-d) dipirimidină și tienol [2,3-d] pirimidină. Această observație este, de asemenea, în concordanță cu un argument simplu de rezonanță teoretică conform căruia tieno [2,3-d] dipirimidina și tieno [3,2-d] dipirimidina vor fi mai aromatice decât tieno [3,4-d] pirimidina din cauză că acestea au două structuri de rezonanță, pe când ultimul izomer are numai una. Separarea energiilor HOMO-LUMO arată că tieno [3,4-d] dipirimidina va fi mai reactivă decât oricare din celelalte două tienopirimidine izomere. Se presupune că, contrar unei relative aromaticități mari, tieno [3,4-d] pirimidina nu s-a izolat niciodată din cauză că este un compus cu reactivitate mare.

JURIC, A., HIKOLIC, S. și TRINAJSTIC, N., Croatica Chemica Acta, **70**, nr. 3, 1997, p. 841

C.A. - C

CHIMIE ORGANICĂ

Lecitina - Chimia și proprietățile tehnologice. Partea II - Tipuri, proprietăți tehnologice și analiza lecitinei. Lecitina comercială (lecitina brută) se prezintă sub forma unei substanțe grase, de culoare galben-deschis și cu o consistență de la lichid la ceros. Acizii grași din lecitinele și cefalinele brute sunt acizii: palmitic, stearic, oleic, linolenic și arachinodic. Lecitinele naturale sunt optic active și au configurația L. Lecitinele se găsesc în cantități mari în gălbenușul de ou și semințele oleaginoase. O sursă importantă de lecitină o constituie semințele de rapiță. Lecitina se obține din turtele rezultate de la faza de separare a uleiurilor din semințele oleaginoase, după care se deshidratează în strat subțire într-un evaporator sub presiune redusă.

ÖTLES, S., OLAJ, SZAPPAN, Kozmetika, **46**, nr. 3, 1997, p. 98

C.A.-C.

POLIMERI

Eteropolicondensarea în mediu bazic a acidului 4'-hidroxi-azobenzen-4-carboxilic cu compuși bis (clorometileni). Sunt prezentate date în legătură cu policondensarea acidului 4'-hidroxi-azobenzen-4-carboxilic (1) în mediu bazic cu derivați *bis* (clorometili) (2a, 2b, 4, 8), în fază eterogenă. Polimerii obținuți au o culoare portocalie spre maro închis și o solubilitate mică în solvenți organici. În structura lor se întâlnesc, simultan, grupări azo, eter și ester. Acești noi polimeri au fost studiați prin metode termale și spectrometrice (UV-vizibil, IR).

RADU, S. și BRATULESCU, G., Rev. Roum. Chim, **42**, nr. 1, 1997, p. 77

C.A.-C.

INGINERIE CHIMICĂ

Amestecarea în reactoare aer lift. Articolul cuprinde o trecere în revistă a mai multor lucrări din domeniul reactoarelor gaz-lift cu alimentare continuă, în șarjă sau discontinuă. Se specifică parametrii de amestecare ca: timpul de staționare, coeficientul axial de dispersie, timpul de amestecare și parametrii de proces (viteza gazului, viteza lichidului), geometria (raportul suprafeței secțiunii deversorului cu știutul lateral, înălțimea lichidului sub știuț, scala operației și parametrii materialului (proprietățile fazei lichide: vâscozitatea, rezistența ionică, prezența unor adjuvanți). De asemenea, pentru proiectarea reactoarelor gaz-lift sunt foarte importante caracteristicile de proiectare, modelare, ridicare la scară și operațiile de lucru.

GAVRILESCU, M. și TUDOSE, R.Z., Romanian Chemical Quarterly Reviews,**1**, nr. 5, 1997, p. 53

C.A.-C.

PESTICIDE

KWG 4168 (Spiroxamina) - chimie și stereochimie. Se descriu sinteza și proprietățile fizico-chimice ale spiroxaminei (KWG 4168) cercetate de către firma Bayer. Este un fungicid cu spectru larg pentru cereale și aparține noii familii chimice de spirocetalamine. Prin structura sa, KWG 4168 este

formată din doi diestereoizomeri, fiecare având un cuplu de enantiomeri. Pentru evidențierea eficienței biologice și biochimice s-au sintetizat dienantiomeri diferiți, cărora li s-au determinat configurația absolută prin spectroscopie RMN. Această configurație este, de asemenea, decisivă pentru legarea de receptor (*i*). S-a putut demonstra că enatiomerii (care se pot obține prin diferite metode) contribuie în grade diverse, dar toate , la eficacitatea biologică a spiroxaminei.

KRÄMER, W., WEISS MÜLLER, J., GAU W., ETZEL, W. și STELZER, U., Pfanzenschutz - Nachrichten, **50**, nr. 1, 1997, p. 5

C.A. - C.

CATALIZĂ

Sinteza catalizatorului de rodiu solubil în apă pentru hidroformilarea olefinelor superioare. Sunt prezentate rezultatele și studiile referitoare la sinteza fosfinelor sulfonate și a catalizatorilor de rodiu conținând aceste fosfine.

S-a determinat influența concentrației de SO_3 liber în procesul de sulfonare a trifenilfosfinei. Complexul de rodiu solubil în apă s-a obținut prin reacția dintre acetil acetonat carbonil rodiu I cu sarea de sodiu a *tri* (*m*-sulfonil) fosfină. S-a determinat efectul excesului ligandului fosfină, care determină calitatea catalizatorului. Catalizatorul de rodiu sintetizat este eficient și selectiv în procesul de hidroformilare al 1-hexenei.

TIC, W. J. și POKORSKA, Z., Przem. Chem., **76**, nr. 9, 1997, p. 391

C.A. - C.

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1997 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ȘI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.

OROSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR
1883

SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN CERCETAREA DOCUMENTARĂ ŞTIINŢIFICĂ - TEHNOLOGICĂ - DE AFACERI ŞI ANALIZA INFORMAŢIILOR

CEA MAI BUNA ALEGERE !

Compartimentul de Ediţie şi Reprografiere din CHIMINFORM DATA S.A. vă stă la dispoziţie cu următoarele servicii:

- **Tipărire de:**
  - **cărţi, reviste, broşuri şi cataloage**
- **Realizare de:**
  - **materiale publicitare (pliante, afişe)**
  - **ambalaje**
  - **etichete**
  - **cărţi de vizită**
  - **antete**
  - **invitaţii**
  - **imprimate**

CALITATE, PROMPTITUDINE, PRETURI ACCESIBILE !

Relaţii suplimentare se pot obţine la sediul CHIMINFORM DATA S.A.
Calea Plevnei nr. 139, 77131 Bucureşti 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 637 65 00
637 25 93; 637 66 60
fax: 40+(0) 1 222 91 65

AZUR Company

PRODUCES AND SELLS:

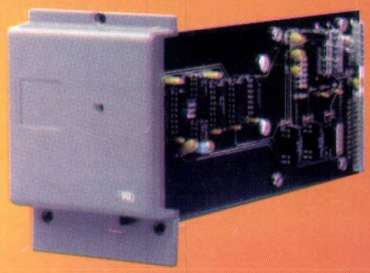
- synthetic resins
  - alkyd
  - melamine
  - indenes
  - carbamide
  - vinyl - acryl
- primers, dyes, enamels and lacquers
  - wood and metal
  - construction
  - furniture finishing: glassy, mat and silky
  - road markings
  - acryl-polyurethane types for cal metallic dyes
- Putties and thinners
- Soaps
- Glass fibre reinforced polyesters
- By cash payment discount will be granted

TIMIȘOARA

1-3, Constructorilor B-v.
1900, Timișoara, Romania
Phone: (004) 056/222139; 208250
Fax: (004) 056/222179
Telex: 71202

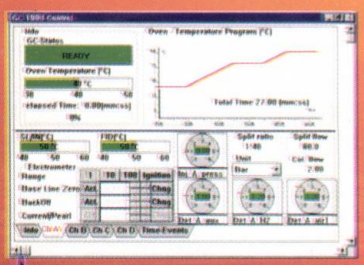
DANI GC 1000

gazcromatograf digital



Detectori:

FID, TCD
ECD, FPD
NPD, PID
etc.



Specificaţii:

termostatare coloană: -100–450 °C
control digital al presiunii
4 injectoare
4 detectori

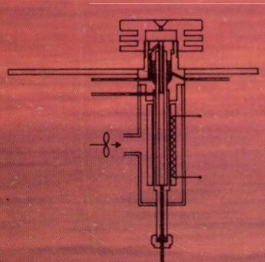
Versiune Stand Alone:

- stocare a 40 de metode analitice
- control digital a presiunii,

etc.

Control soft:

- control şi achiziţie date sub Windows



Injectoare:

On-column
Split/splitless
PTV
etc.

Autosamplere:

Head-Space
Lichide
Purge and trap
Tub desorbţie
etc.

CE ESTE NOU SUB SOARE?!

PREŢUL ATRACTIV...

Producător:
DANI
Strumentazione Analitica spa
Monza, Olaszország

Reprezentant:
ABL&E JASCO România S.R.L.
Str. Fîntînele 30, 3400 Cluj-Napoca • Tel./Fax: 064-187426
E-mail: ablerom@re.ro

CHIMINFORM DATA S.A.

Decembrie 1997, vol. 48
Chem. Abs.
RCBUAU 48 (12) - 1997
ISSN 0034 - 7752

E 1446
FF
8 000000 490964

REVISTA DE CHIMIE

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

12 '97

CHIMIE
PETROCHIMIE
INGINERIE CHIMICĂ
UTILAJ CHIMIC
BIOTEHNOLOGIE
PROTECȚIA MEDIULUI
DIN ISTORIA CHIMIEI
MARKETING MANAGEMENT

FONDATĂ ÎN ANUL 1949

NOU !

Ferestre şi uşi din PVC "RAMPLAST 2000" pentru construcţii
Profile pentru ferestre şi uşi din PVC
Panouri din PVC "PANPLAST" pentru construcţii
Panouri "OLTPAN" tip sandwich (foaie de tablă + poliuretan) pentru construcţii

OLTCHIM

vă oferă:

- policlorură de vinil suspensie (PVC-s)
- policlorură de vinil granule
- oxoalcooli (octanol, *n*-butanol, *iso*-butanol)
- solvenţi cloruraţi (percloretilenă, tetraclorură de carbon, clorură de etil, metil cloroform)
- hidroxid de sodiu (soluţie 50%, solid şi fulgi)
- apă oxigenată
- polieteri
- tiocoli polisulfidici
- ambalaje COEx de 1 litru şi 5 litri
- ambalaje COEx pentru pesticide
- produse fitosanitare pentru agricultură (insecticide, fingicide, erbicide şi acaricide)
- produse pentru tratarea seminţelor
- produse avicole
- nutreţuri combinate şi furaje concentrate
- conserve din carne
- conserve din legume şi fructe
- băuturi răcoritoare
- concentrate din fructe

OLTCHIM ROMANIA

Rm .Vâlcea; Str. Uzinei nr.1;
tel 050 / 736101 - 5; 050 / 730001 - 5; fax 050 / 735030; 050 / 730877

REVISTA APARE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ŞI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Bucureşti ♦ România

decembrie 1997
vol. 48, pag. 919-998
Chem. Abs.:
RCBUAU 48 (12) 919-998 (1997)
ISSN 0034-7752

12

COLEGIUL DE REDACŢIE:
PETRU FILIP (preşedinte); MIRCEA TURTUREANU (vicepreşedinte)
ALEXANDRU T. BALABAN, FLORIN BADEA, GEORGE E. BAIULESCU, ŞTEFAN DOGARU, PETER GLÜCK, IONEL HAIDUC, SILVIU ISTRĂTESCU, VALERIU V. JINESCU, DUMITRU MARGHITA, ADRIAN MĂGUREANU, NELIA MIHĂILĂ, MIHAI PARASCHIV, MARIUS PECULEA, OLIVIU POPA, IOAN PREJMEREANU, CONSTANTIN ROIBU, RODICA VÎLCU, ION ZGÎIA, PAUL ZUGRĂVESCU

IOSIF TRIPŞA

CARMEN IOAN (redactor şef); AMELIA CONSTANTINESCU (corector); MONICA BĂLUŢĂ (tehnoredactare computerizată)

RODICA -MARIANA ION, MARGARETA GRIGORESCU şi ALEXANDRINA STIRBET	923-929	Consideraţii asupra procesului de sinteză a tetraarilporfirinelor
MARIA OLTEANU	930-937	Studiul acţiunii fungicide a unor extracte vegetale ce provin din specii de arbori indigeni şi exotici, asupra ciupercilor care degradează lemnul. I. Separarea şi identificarea unor substanţe chimice izolate din extracte vegetale
D. SAVU, L. PAPAHAGI, R. AVRAM, I. CĂLINESCU şi ANA STRÎMPTEANU	938-942	Sinteza monoalchilamidelor din acizi graşi
VERONICA POP, Gh.. MARCU şi Al. BOTAR	943-946	Utilizarea unor specii heteropolianionice complexe generate de criptaţii anorganici $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ şi $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ în separarea unor cationi
SILVIA PAŢACHIA, RODICA ŢICĂ şi GABRIELA SAVIN	947-951	Studiu comparativ al complexării iodului cu alcoolul etilic şi acetatul de etil
IOANA PÎRVAN, A. ZUDA, MARIA RĂDULESCU, DUMITRA LUCAN şi T. VIŞAN	952-958	Oxidarea şi hidrurarea aliajului Zr-2,5% Nb cuplat galvanic cu oţel inox 403 m cromat electrolitic
D. CEAUŞESCU şi A. CHIRIAC	959-964	Intervalele de încredere ale rezultatelor în cazul determinării simultane spectrofotometrice a mai multor componenţi în amestec
V. DUMITRESCU, ALINA AVRAMESCU şi MARIA AVRAMESCU	965-968	Determinarea potenţiometrică a plumbului din vinuri
C.D. TACĂ	969-975	Puterea necesară amestecării în recipiente sferice
I. ŞTEFĂNESCU, MARIA DUMITRESCU, CORNELIA CROITORU, IRINA PREDA şi ROXANA LAZĂR	976-980	Preocupări şi perspective în evaluarea şi analiza riscului industrial
V.V. JINESCU şi I.C. POPESCU	981-991	Reactoare de foarte înaltă presiune, cu componente fabricate din aliaje sinterizate de carburi de wolfram şi cobalt.I.
M. ZAMFIR	992-995	BIOTEHNOLOGIE Procese metilante. VIII.

Anunţ 937, 942 • Cronică 991 • Documentare 996

CONTENTS

RODICA -MARIANA ION, MARGARETA GRIGORESCU, ALEXANDRINA STIRBET
Considerations on the tetraarylporfphyrins synthesis process 923

MARIA OLTEANU
The Fungicide Action of Some Vegetal Extracts obtained from Indigenous or Exotic Trees Species upon the Fungi. Attacking the Wood. I. Separation and Identification of Some Chemicals Isolated from Vegetal Extracts 930

D. SAVU, L. PAPAHAGI, R. AVRAM, I. CĂLINESCU , ANA STRÎMPTEANU
Monoalkylamides Synthesis from Fatty Acids 938

VERONICA POP, Gh.. MARCU, Al. BOTAR
Utilization of Some Complex Heteropolyanionic Species Generated by Inorganic Cryptates $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ and $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ in Some Cations Separation 943

SILVIA PAȚACHIA, RODICA ȚICĂ, GABRIELA SAVIN
A Comparative Study on Iodine Complexing with Ethyl Alcohol and Ethyl Acetate 947

IOANA PÎRVAN, A. ZUDA, MARIA RĂDULESCU, DUMITRA LUCAN, T. VIȘAN
Oxidation and Hydrogenation of the Zr-2,5% Nb Alloy, Galvanically Coupled with 403 m Stainless Steel, Electrolitically Chromated 952

D. CEAUȘESCU, A. CHIRIAC
Confidence intervals of the results in case of simultaneous, spectrophotometric determination of several components in mixtures 959

V. DUMITRESCU, ALINA AVRAMESCU , MARIA AVRAMESCU
Potentiometric Determination of Lead in Wines 965

C.D. TACĂ
Power Necessary for Spherical Receivers Mixing 969

I. ȘTEFĂNESCU, MARIA DUMITRESCU, CORNELIA CROITORU, IRINA PREDA , ROXANA LAZĂR
Preocupations and Perspectives in the Industrial Risk Assessment and Analysis 976

V.V. JINESCU, I.C. POPESCU
Very High Pressure Reactors, Having Components Manufactured from Wolfram-and Cobalt- Carbides Syntered Alloys I 981

M. ZAMFIR
Biotechnology
Methylating Process VIII 992

The persons interested in getting in touch with the authors are invited to address to:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

SOMMAIRE

RODICA -MARIANA ION, MARGARETA GRIGORESCU, ALEXANDRINA STIRBET
Des considérations sur le processus de synthèse des tetraarilporfirines 923

MARIA OLTEANU
L'étude de láction fongicide de quelques extraits végétals qui proviens des espèces d'arbres indigènes et exotiques, sur les champignons qui dégradent le bois. I. La séparation et l'identification de quelques substances chimiques isolées des extraits végétals 930

D. SAVU, L. PAPAHAGI, R. AVRAM, I. CĂLINESCU, ANA STRÎMPTEANU
La synthèse des monoalchilamides par des acides grases 938

VERONICA POP, Gh.. MARCU, Al. BOTAR
L'employement de quelques espèces heteropolyanionique complexes générées par les cryptates anorganiques $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ et $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ dans la séparation de quelques cathions 943

SILVIA PAȚACHIA, RODICA ȚICĂ, GABRIELA SAVIN
L'étude comparative de la complexation du iode avec l'alcool éthylique et l'acétate d'éthyle 947

IOANA PÎRVAN, A. ZUDA, MARIA RĂDULESCU, DUMITRA LUCAN, T. VIȘAN
L'oxidation et et l'hydruration du alliage Zr-2,5% Nb couplé galvanique avec d'acier inox 403 m chromé électrolitique 952

D. CEAUȘESCU, A. CHRIAC
Les intervaux de confiance des rèsultats dans la détermination simultanée spectrofotemètrique, des components en mélange 959

V. DUMITRESCU, ALINA AVRAMESCU , MARIA AVRAMESCU
La détermination potentiomètrique du plomb dans les vins 965

C.D. TACĂ
La puissance nécesaire pour mêler dans les récipients sphériques 969

I. ȘTEFĂNESCU, MARIA DUMITRESCU, CORNELIA CROITORU, IRINA PREDA , ROXANA LAZĂR 976
Des préocupations et des perspectives dans l'évaluation et l'analyse du risque industriel

V.V. JINESCU, I.C. POPESCU
Des réacteurs de très haute pression,avec des composantes manufacturé par des alliages synthèrisés de carbures de wolfram et cobalt I 981

M. ZAMFIR
BIOTEHNOLOGIE 992
Des processus méthilantes. VIII

Les personnes desirantes se mettre en contact avec les auteurs sont invitées a s`addresser à:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

INHALT

RODICA -MARIANA ION, MARGARETA GRIGORESCU, ALEXANDRINA STIRBET
Betrachtungen über den Syntheseprozess von Tetraarylporphyrinen 923

MARIA OLTEANU
Studium zur Fungizidwirkung von Pflanzenauszügen, die von Spezies der inländischen und exotischen Baumen abstammen, auf die holzschädigenden Pilze. I. Separierung und Identifizierung von chemischen, aus Pflanzenauszügen isolierten Stoffen 930

D. SAVU, L. PAPAHAGI, R. AVRAM, I. CĂLINESCU, ANA STRÎMPTEANU
Synthese von Monoalkylamiden aus Fettsäuren 938

VERONICA POP, Gh.. MARCU, Al. BOTAR
Einsatz von komplexen heteropolyanionischen Spezies, welche durch die anorganischen Verborgenen $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ und $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ generiert wurden, bei der Separierung von Kationen 943

SILVIA PAȚACHIA, RODICA ȚICĂ, GABRIELA SAVIN
Vergleichendes Studium zur Komplexbildung von Jod mit Äthylalkohol und Äthylazetat 947

IOANA PÎRVAN, A. ZUDA, MARIA RĂDULESCU, DUMITRA LUCAN, T. VIȘAN
Oxydation und Hydrürierung der Legierung Zr-2,5% Nb, galvanisch gekoppelt mit electrolytisch verchromtem rostfreien Stahl 403 m 952

D. CEAUȘESCU, A. CHRIAC
Vertrauensbereiche der Ergebnisse bei der gleichzeitingen spektrofotometrischen Bestimmung mehrerer Mischbestandteile 959

V. DUMITRESCU, ALINA AVRAMESCU , MARIA AVRAMESCU
Potentiometrische Bestimmung von Blei aus dem Wein 965

C.D. TACĂ
Die der Mischung in den kugelförmigen Behältern erforderliche Leistung 969

I. ȘTEFĂNESCU, MARIA DUMITRESCU, CORNELIA CROITORU, IRINA PREDA , ROXANA LAZĂR 976
Beschäftigungen und Perspektive in der Bewertung und Analyse des industriellen Risikos

V.V. JINESCU, I.C. POPESCU
Reaktoren sehr hohen Druckes mit aus Sinterlegierungen von Wolfram und Kobalt I hergestellten Bestandteilen 981

M. ZAMFIR
Biotechnologie
Methylierungsprozesse VIII 992

Zwecks Kontaktaufnahme mit dem Verfasser wenden Sie sich bitte an:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România

СОДЕРЖАНИЕ

РОДИКА ЙОН, МАРГАРЕТА ГРИГОРЕСКУ, АЛЕКСАНДРЙНА СТИРБЕТ
Соображения относительно процесса синтеза тетраарилпорфиринов 923

МАРЙЯ ОЛТЕАНУ
Изучение фунгицидного действия нескольких растительных э́кстрактов из местных и э́кзотических видов дерев на грибов которые унижают дерево. I Выделение и идентифицирование нескольких химических веществ изолированных из растительных э́кстрактов. 930

Д.. САВУ, Л. ПАПАХАДЖИ, Р. АВРАМ, И. КАЛИНЕСКУ, АНА СТРЫМПТЕАНУ
Синтез моноалькиламидов из жирных кислот 938

ВЕРОНИКА ПОП, Г. МАРКУ, А. БОТАР
Использование нескольких комплексных четерополианионных видов ченерированных анорганическими криптатами $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ и $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ в разделении нескольких катионов. 943

СИЛЬВЙЯ ПАЦАКЙЯ, РОДИКА ЦЙКА, ГАБРИЭЛА САВЙН
Сравнительный э́тюд комплексирования иода с э́тиловьем спиртом и ацетатом э́тила. 947

ЙОАНА ПЫРВАН, А. ЗУДА, МАРЙЯ РАДУЛЕСКУ, ДУМЙТРА ЛУКАН, Т. ВЙШАН
Окисление и гидрирование сплава Zr-2,5% Nb оцинкованнососединённого с э́лектроннохромированной нержавеющей сталью 403 m 952

Д. ЧЕАУШЕСКУ, А. КЙРИАК
Интервалы уверенности результатов в случае спектрофотометрического одновреенного определения многих компонентов в смеси 959

В. ДУМИТРЕСКУ, АЛИНА АВРАМЕСКУ, МАРЙЯ АВРАМЕСКУ
Потенциометрическое определение свинца из винов 965

К. ТАКА
Нужная э́нергия смешиванию в оферических сосудах 969

И. ШТЕФАНЕСКУ, МАРЙЯ ДУМИТРЕСКУ, КОРНЕЛЙЯ КРОЙТОРУ, ЙРЙНА ПРЕДА, РОКСАНА ЛАЗАР
Увлечённости и перспективы относительнооценки и анализа промышленного риска 976

В. ЖИНЕСКУ, И. ПОПЕСКУ
Реактивирование высокого давления с компонентами из синтеризованных сплавов карбида вольфрама и кобальта 981

М. ЗАМФИР
БИОТЕХНОЛОГИЯ. 992

Желающие вступить в переписку с авторами могут обращаться по следующему адресу:
Revista de Chimie, R-77131, Bucureşti, Calea Plevnei nr. 139, C.P. 12-202, România yy

RODICA-MARIANA ION
MARGARETA GRIGORESCU
ALEXANDRINA STIRBET

Considerații asupra procesului de sinteză a tetraarilporfirinelor

ORSZÁGOS MŰSZAKI KÖNYVTÁR ÉS MINTABOLT 1983

C.Z.: 547.979.733

This paper is meant at studying the kinetics and the reaction mechanism for the tetraphenyl-porphyrin (TPP) preparation from pyrrol and benzaldehyde in acetic acid medium.

Unlike the literature date, which provide for the porphyrin synthesis free bases (with molecular oxygen present) yields of 5-50%, this paper deals with the same TPP synthesis reaction by using either a reducing agent (sodium dithionite), or an oxidant (ammonium persulphate), with a substantial increase of the reaction yield (i.e. 67%). The paper also presents the utilization of acetic acid as reaction solvent, thus proposing the replacement of the propionic acid, used in the literature.

The reaction mechanism involves a porphyrinogen intermediate (P) which passes quickly to porphyrodimethene (D), the latter leading to tetra-phenyl-porphyrin by a pseudo-zero-order reaction

Porfirinele sunt sisteme heterociclice aromatice compuse din patru nuclee pirolice unite prin patru grupe CH (fig. 1). Sistemul macrociclic de bază este porfina:

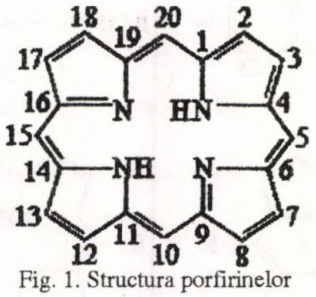


Fig. 1. Structura porfirinelor

Numerotarea atomilor conform nomenclaturii IUPAC este cea indicată pe formulă; nomenclatura mai veche nota cu α, β, γ și δ pozițiile 5,10,15,20 și cu 1-8 pozițiile 2,3,7,8,12,13,17,18 [1].

Porfirinele de tipul celor naturale substituite asimetric în nucleele pirolice sunt greu de sintetizat pornind de la aldehidele pirolice substituite care se condensează în pirodimetene și apoi în cicluri porfirinice, tetrapirolice. Mult mai simplă este obținerea porfirinelor simetrice substituite în pozițiile 5,10,15,20 (meso) cu același substituent (așa-numitele tetraarilporfirine) prin condensarea pirolului cu aldehide într-o singură fază (fig. 2).

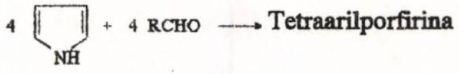


Fig. 2. Reprezentarea schematică a reacției de sinteză a tetraarilporfirinelor

Dr. chim. RODICA-MARIANA ION, ing. MARGARETA GRIGORESCU, Zecasin S.A., București,
dr. fiz. ALEXANDRINA STIRBET, Universitatea București, Facultatea de Fizică

Cel mai simplu termen al seriei, porfina (R=H), se obține cu randamente mici din pirol și formaldehidă [2].

Porfina se obține mai bine din 2-hidroxi-metilpirol prin încălzire în solvenți [3,4], eventual cu adaos de persulfat de potasiu sau alți agenți de oxidare [5] sau prin condensarea 2-pirolaldehidei în acid formic [6].

Tetrametilporfirina se obține cu randamente mici prin încălzirea, în tub închis, a pirolului cu *p*-aldehida în prezența acetatului de zinc [7]. Obținerea tetraarilporfirinelor (în special a tetrafenilporfirinei și a tetrafenilporfirinelor substituite) a fost mult mai bine studiată, aceasta căpătând o utilizare din ce în ce mai mare, ca modele ale porfirinelor naturale în reacțiile catalitice și fotochimice.

S-a constatat că reacția de condensare a pirolului cu o aldehidă aromatică, pentru obținerea tetraarilporfirinelor, depinde de solventul în care are loc reacția, de temperatura de lucru și de concentrația inițială a reactanților.

Prin încălzire la 200°C, în tub închis, a aldehidelor aromatice cu pirol în piridină, în prezența acetatului de zinc, se obțin tetraarilporfirine cu randamente mici [8,9].

O metodă de preparare a tetraarilporfirinelor [10] constă în reacția dintre pirol și aldehidă în absența unui solvent, la temperaturi cuprinse între 150-250°C, respectându-se raportul de 1 mol pirol la 2 moli aldehidă.

De exemplu, Rothemund și Menoti [11] au constatat că TPP se poate obține prin refluxarea pirolului, benzaldehidei și piridinei în metanol timp de câteva zile la presiune atmosferică.

La sinteza *p*-tolilporfinei după metoda Rothemund, se obțin randamente între 2,9 și 8,77% [12].

Ținând cont de aceste condiții, randamentul în TPP nu depășește 20%. Conform lui Adler [13], 56 mL (0,8 moli) pirol proaspăt distilat și 80 mL (0,8 moli) benzaldehidă se adaugă la 3 L acid propionic la reflux. Tot amestecul se refluxează timp de 30 min. După refluxare și răcire, produsul este filtrat și spălat cu metanol. Cristalele de culoare violet strălucitor de TPP se usucă în exsicator pe KOH.

Adler și colaboratorii [13], studiind mecanismul reacției dintre benzaldehidă și pirol, stabilesc condițiile optime de reacție. La refluxare în acid acetic, timp de 10 h, se obține randamentul maxim, 41% produs, din care 38% tetrafenilporfină cu circa 2% tetrafenilclorină (care se separă prin cromatografie pe coloana cu alumină și cu eluent cloroform), conform reacțiilor din figura 3.

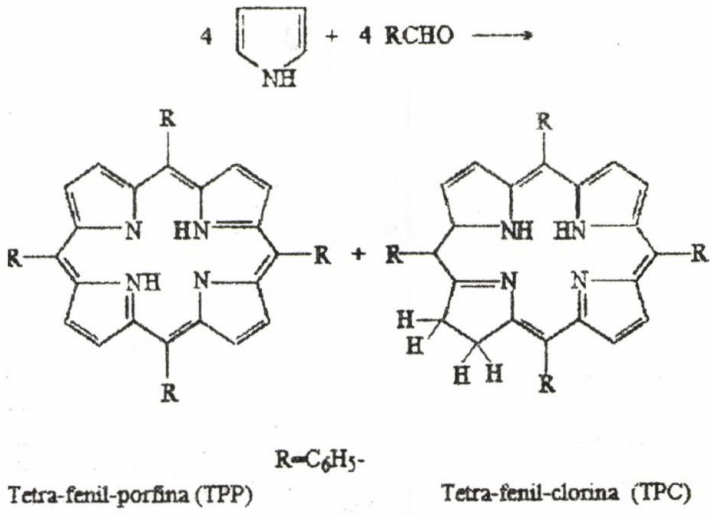


Fig. 3. Reprezentarea reacției de sinteză a TPP și a clorinei derivată de la aceasta (TPC)

Un mecanism de reacție, propus de Badger și colaboratori [14], presupune condensarea pirolului cu aldehida aromatică după schema prezentată în figura 4 [15].

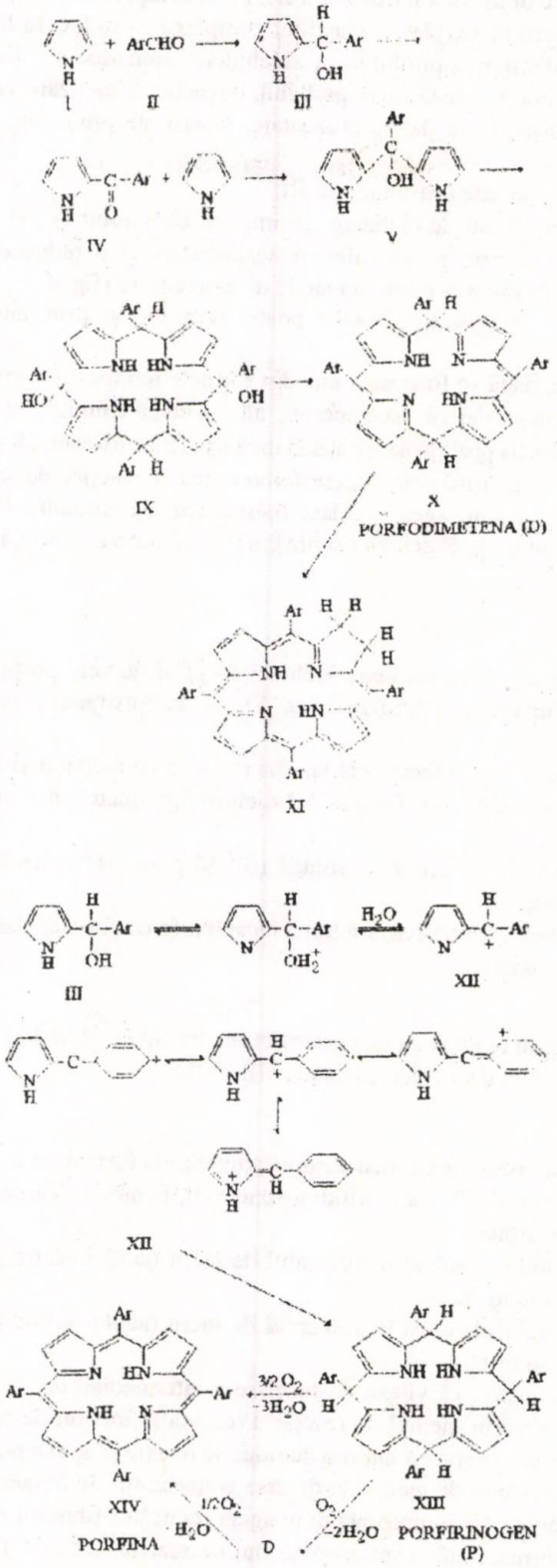


Fig. 4. Mecanismul Badger de sinteză a tetraarilporfirinelor

Reacția de formare a macrociclului porfirinic decurge preferențial datorită stabilizării prin conjugare, deși există posibilitatea ca reacția de condensare să ia și alte direcții. Badger și colaboratorii au izolat din amestecul de reacție rezultat din pirol și *o*-clorbenzaldehida, în piridină, în prezența acetatului de

zinc anhidru, produsul de condensare XI.

Mecanismul reacției de obținere a porfirinelor nu a fost complet elucidat, randamentele neputând fi îmbunătățite datorită cunoașterii incomplete a reacțiilor complexe ce au loc. În literatura de specialitate se precizează că reacția de condensare a pirolului cu aldehidele aromatice are loc în prezența oxigenului atmosferic, reacția determinantă de viteză fiind, probabil, o reacție de ciclizare sau de oxidare [18].

Așa cum se poate observa din datele prezentate, reacția de producere a porfirinelor presupune următoarele etape:

1) o etapă de adiție cu formarea carbinolului III;

2) o etapă de condensare sau de ciclizare, ce implică carbinolul IV, și o altă moleculă de pirol, obținându-se astfel produsul V care poate suferi o deshidratare și o reducere conducând la TPP. Se presupune că lanțul continuă să crească printr-o reacție de condensare (fig. 4).

3) închiderea ciclului tetrapirolic deschis poate avea loc și prin intermediul produsului XII conducând la porfirinogen;

4) o etapă de oxidare; dacă se formează una din formele tetrapirolice cu lanț deschis, ea se poate parțial oxida înainte de închidere, dar cu toate acestea, ultima etapă chimică, ce conduce la porfirină, este tot o reacție de oxidare [18]. Reacția poate avea loc atât în mediu puternic oxidant, cât și în mediu reducător [19].

În prezenta lucrare, prin urmărirea spectrofotometrică a reacției de condensare a pirolului cu benzaldehida, în prezența fie a unui agent oxidant (persulfatul de amoniu), fie a unui agent reducător (ditionitul de sodiu), s-au putut trage concluzii asupra cineticii și mecanismului reacției de sinteză a TPP.

Partea experimentală

Materiale

TPP s-a preparat prin condensarea benzaldehidei cu pirol, în acid propionic, după metoda Adler-Longo. S-a folosit benzaldehida reactiv "pro-analysis" Fluka sau Austranal și pirol reactiv, pentru sinteze, Merck.

Purificarea produsului brut s-a făcut prin spălări repetate cu metanol și cromatografie pe alumină, [16]. Pentru îndepărtarea clorinei s-a folosit 2,3-dicloro-5,6-dicianbenzochinona (DDQ) sintetizată pornind de la benzochinonă.

Pentru urmărirea cineticii s-a lucrat cu soluții 10^{-2} M pirol 10^{-2} benzaldehidă (Merck) și cu acid acetic glacial p.a. proaspăt distilat.

Acidul acetic, de proveniență Merck, s-a tratat cu sulfat feros și s-a spălat înainte de utilizare pentru îndepărtarea eventualilor peroxizi.

Aparatura

Toate determinările s-au realizat cu un spectrofotometru Specord M 40 Carl Zeiss Jena.

Prelucrarea datelor s-a realizat cu un calculator IBM 386.

Rezultate și discuții

În această lucrare s-a presupus că mecanismul probabil de formare a macrociclului porfirinic ar fi prin intermediul porfirinogenului (P) și al porfodimetenei (D). Pentru a demonstra acest fapt, s-a efectuat sinteza TPP în două cazuri distincte:

1) în prezența oxigenului dizolvat în solventul de lucru (acidul acetic glacial) și în prezența unui agent oxidant (persulfat de amoniu);

2) în prezența oxigenului dizolvat în solventul de lucru (acidul acetic glacial) și în prezența unui agent reducător (ditionit de sodiu).

Experiențele au demonstrat că viteza de formare a intermediarului de reacție și a TPP crește cu concentrația de oxigen prezentă în mediul de reacție. Prezența în mediul de reacție a unui agent oxidant conduce la creșterea vitezei de generare a intermediarului de reacție și apoi a porfirinei ca atare. Variația în timp a absorbanței intermediarului de reacție la diverse concentrații de oxigen fie în prezența unui agent oxidant (persulfatul de amoniu), fie în prezența unui agent reducător (ditionit de sodiu), este prezentată în figurile 5 și 6. Viteza de formare atât a intermediarului de reacție, cât și a TPP este mai mare în cazul utilizării în reacție a agentului oxidant, ceea ce este în deplină concordanță cu literatura [18,19], dar și cu presupunerile de mecanism menționate (tabelul 3).

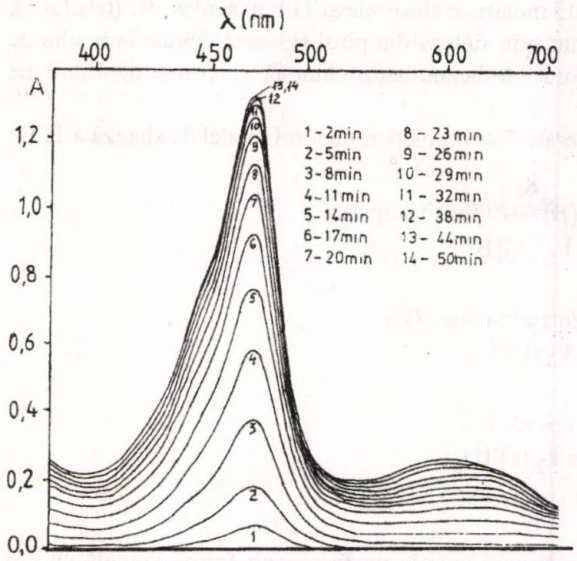


Fig. 5. Modificarea în timp a spectrului de absorbție în vizibil al compușilor de reacție cu adaos de persulfat de amoniu

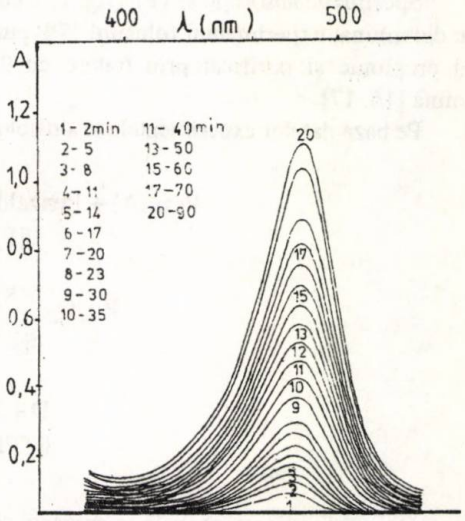


Fig. 6. Modificarea în timp a spectrului de absorbție în vizibil al compușilor de reacție cu adaos de ditionit de sodiu

Tabelul 1

COEFICIENȚII MOLARI DE ABSORBȚIE AI TPP ÎN ACID ACETIC

Lungimea de undă, nm	Coeficientul molar de absorbție, M^{-1}, cm^{-1}
436	52×10^4
540	1×10^4
590	$0{,}027 \times 10^5$
646	$0{,}52 \times 10^5$

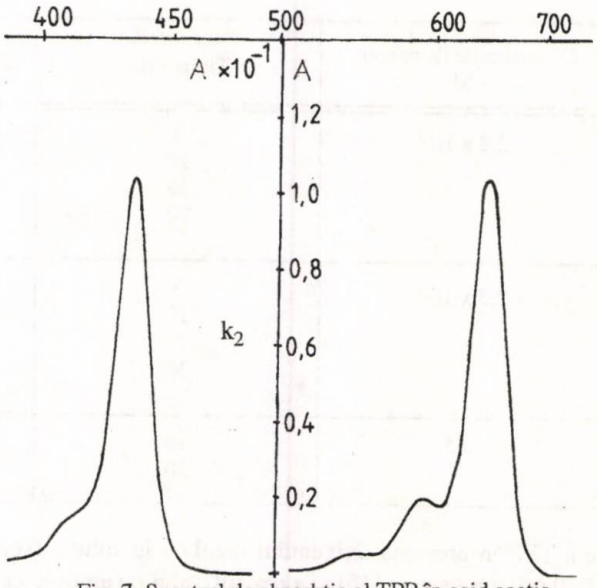


Fig. 7. Spectrul de absorbție al TPP în acid acetic

Spectrul de absorbție al TPP (fig. 7) și coeficienții molari de absorbție ai TPP în acid acetic (tabelul 1), s-au determinat experimental folosind TPP pur (obținut prin sinteză din pirol și benzaldehidă în mediu de acid propionic și purificat prin tratare cu 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzochinonă și cromatografiere pe alumină [16, 17].

Pe baza datelor experimentale și a datelor de literatură se propune următorul model de sinteză a TPP:

$$\text{Pirol(A)} + \text{Benzaldehida (B)} \xrightarrow{k_1} \text{Porfirinogen (P)}$$
$$d[P] / dt = k_1 [A][B]$$

$$P + O_2 \xrightarrow{k_2} \text{Porfodimetena (D)}$$
$$d[D] / dt = k_2 [P][O_2]$$

$$D + 1/2\ O_2 \xrightarrow{k_3} TPP$$
$$d[TPP] / dt = k_3 [D][O_2]$$

Din analiza acestor tabele se constată că:

- utilizarea ca mediu de reacție a acidului acetic conduce la porfirină sub formă diacidă cu doi protoni suplimentari în cavitatea porfirinică, în deplină concordanță cu literatura [17];

Tabelul 2

VALORILE CONSTANTELOR k_3 LA DIVERSE CONCENTRAȚII DE OXIGEN

Concentrația de agent oxidant, mg	k_3, mol . L^{-1} . min^{-1}
4,9	$3,1 \times 10^{-7}$
10,6	$5,1 \times 10^{-7}$
47	$6,5 \times 10^{-7}$
O_2 dizolvat în acid acetic	$0,06 \times 10^{-7}$

Tabelul 3

CONSTANTELE DE VITEZĂ k_3 DE FORMARE A TPP ÎN TIMP ȘI ÎN PREZENȚA A DIVERȘI OXIDANȚI

Tip oxidant	Concentrația de oxigen, M	Timp, min	Concentrația de TPP, M
persulfat de amoniu	$2,8 \times 10^{-3}$	5 10 20 30	$0,5 \times 10^{-6}$ $4,1 \times 10^{-6}$ 6×10^{-6} $9,02 \times 10^{-6}$
ditionit de sodiu	$2,5 \times 10^{-3}$	5 10 20 30	$3,35 \times 10^{-10}$ $9,5 \times 10^{-10}$ 20×10^{-10} 30×10^{-10}
oxigen dizolvat în acid acetic	8,5	10 30	$0,12 \times 10^{-6}$ $1,6 \times 10^{-6}$

- reacția de generare a TPP în prezența oxigenului dizolvat în soluție (solubilitatea oxigenului în acid acetic = 8,5 moli O_2/1000 mL acid acetic [16] și a persulfatului de amoniu ca agent oxidant, decurge cu viteză mai mare față de reacția de generare a aceleiași porfirine în prezența oxigenului atmosferic, dar în

mediu reducător, cum ar fi ditionitul de sodiu (tabelul 3);

- creşterea lineară a concentraţiei de porfirină concomitent cu creşterea concentraţiei de agent oxidant în sistemul de reacţie.

Constantele de viteză de pseudoordin zero pentru formarea TPP au fost determinate din panta reprezentării grafice a concentraţiei de TPP format în funcţie de timp.

Concluzii

În prezenta lucrare, prin urmărirea spectrofotometrică a reacţiei de condensare a pirolului cu benzaldehida, în prezenţa oxigenului dizolvat în solventul de lucru (acidul acetic glacial) şi, fie a unui agent oxidant (persulfatul de amoniu), fie a unui agent reducător (ditionitul de sodiu), s-au putut trage concluzii asupra cineticii şi mecanismului reacţiei de sinteză a TPP.

Prin acest studiu s-au clarificat câteva din aspectele esenţiale referitoare la reacţia de sinteză a TPP:

- reacţia decurge în mediu de acid acetic glacial între pirol şi benzaldehidă;
- prezenţa oxigenului se impune a fi respectată;
- mecanismul de reacţie este un mecanism complicat, specia care s-a decelat fiind porfodimetena, care trece rapid în TPP;
- cinetica de obţinere a TPP este una de pseudoordin zero.

Având în vedere importanţa condiţiilor de reacţie pentru sinteza fină a porfirinelor s-a impus, ca deosebit de importantă, elucidarea acestor aspecte.

Bibliografie

1. *** Comprehensive organic chemistry. The synthesis and reactions of organic compounds, P.G. Sammes, Ed. Pergamon Press, **4**, 1987, p. 321
2. GONSALVES, A.M.A., J. Heterocycl. Chem., **28**, nr. 3, 1991, p. 635
3. JASUHISA, K. şi HIROCKI, M., Tetr. Lett., 1989, p. 2411
4. SEMEIKIN, A.S., Khim. Geterosikl. Soedin., **6**, 1986, p. 798
5. LITTLE, R.G., J. Heterocycl. Chem., **18**, nr. 4, 1981, p. 833
6. PANDEY, R.K., SMITH, N.W. şi SHIAU, F.Y., J. Chem. Soc. Chem. Comm., **22**, 1991, p. 1637
7. WAGNER, R.W., Tetr. Lett., **32**, nr. 14, 1991, p. 1703
8. PRIESTHOFF, J.H. şi BARNES, C.V., US Atomic Energy Commun., **15C**, 1987, p. 358
9. FUTAMATA, M., Synth. Mat., **42**, nr. 3, 1991, p. 2683
10. ION, R.M., TEODORESCU, L., MANDRAVEL, C., VOLANSKI, E. şi HILLDEBRAND, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **41**, nr. 2, 1990, p. 129
11. LINDSEY, J. S., J. Org. Chem., **52**, nr. 5, 1987, p. 827
12. PETIT, A., LOUPY, A., MAILLARD, P. şi MOMENTEAU, P., Synth. Comm., **22**, nr. 8, 1992, p. 1137
13. KIHN BOTULINSKI, M. şi MEUNIER, B., Inorg. Chem., **27**, nr. 1, 1988, p. 209
14. Van der MADE, A.W., Recl. Trav.Chim.Pays-Bas., 107, nr. 1, 1988, p. 15
15. BARNETT, G.H., HUDSON, M.F. şi SMITH, K.M.J. Chem. Comm. Pekin. Trans., **I**, 1974, p. 1401
16. ION, R.M., TEODORESCU, L. şi STRIBET, A., Congresul al III-lea de Chimie, Bucureşti, **III**, 1988, p. 230
17. ION, R.M., teză de doctorat, Bucureşti, 1994
18. EGOROVA, G.D. şi SHULGA, A.M., Brevet SUA, **1**, 1991, p. 220, 309
19. JI, L.N., LIU, M. şi KONG, H., Inorg. Chim. Acta, **178**, nr. 1, 1990, p. 59

Intrat în redacţie: 17 XII 1996

MARIA OLTEANU

Studiul acțiunii fungicide a unor extracte vegetale ce provin din specii de arbori indigeni și exotici, asupra ciupercilor care degradează lemnul

I. Separarea și identificarea unor substanțe chimice izolate din extracte vegetale

C.Z.: 581.412

The researches carried out by the National Institute of Wood concerning the natural durability of wood showed the important role played by some chemical substances contained in the sapwood and the bark of some trees.

We have tested the fungicide effect of some vegetal extracts, obtained under laboratory conditions, by chemical methods, by which we have also performed chromatographic analyses: thin layer chromatography (TLC), gas chromatography (GC/MS).

The results revelated that wood curing with various vegetal extracts such as the ones from the oak, pine, orcacia sapwood and from the bark of ash, or poplar, a bark mixture of spruce, willow, oak and from Mimosa and Quebracho (tropical species) produce an obvious protection against fungi, which allow for the framing of these extracts in the category of environmentally ecological substances.

Cercetările efectuate în ultimii ani pe plan internațional cu privire la durabilitatea naturală a lemnului, în țări ca: Germania, Japonia, China, Turcia, Mexic, au arătat că un rol important în această privință îl au unele substanțe chimice conținute în duramenul sau scoarța unor specii de arbori. Astfel, Hawley, Fleck și Richards [1] cercetând în laborator pe cale micologică relația dintre durabilitatea și compoziția chimică a lemnului, au arătat că durabilitatea superioară a unora din specii trebuie atribuită în primul rând prezenței de substanțe toxice în lemn. Cu cât extractele respective au fost mai toxice față de culturile de ciuperci, cu atât și durabilitatea speciilor a fost mai ridicată.

Bineînțeles, că modul diferit al comportării lemnului de diferite specii față de atacul ciupercilor xilofage depinde în afară de conținutul de substanțe toxice și de alți factori ca de exemplu: structura mai mult sau mai puțin poroasă și gradul de spălare al acestor substanțe din lemn sub influența factorilor climatici.

Cercetările efectuate de Lyr [2] au adus contribuții importante la lămurirea acțiunii substanțelor toxice extrase din lemnul de Thuja plicata și din alte specii, precum și a mecanismelor de acțiune a extractelor chimice din lemn asupra ciupercile xilofage. Astfel, tujaplicina (extrasă din lemnul de Thuja plicata) și pinosylvina (din lemnul de Pinus sylvestris) s-au dovedit a avea, în concentrații ridicate, o acțiune negativă asupra ectoenzimelor elaborate de ciupercile xilofage provocând totodată tulburări ale metabolismului acestora.

Cercetările menționate au arătat că pinosylvina și monometileterul acesteia, în concentrație de numai 0,001-0,01% în mediu nutritiv de malț - agar au frânat dezvoltarea ciupercilor xilofage, fiind chiar mai eficace decât extractele tanante.

Ing. MARIA OLTEANU, Institutul Național al Lemnului, București

Durabilitatea naturală a lemnului de pin a fost astfel pusă pe seama pinosylvinei, care se găsește în duramenul acestei specii în cantitate de circa 3% (față de lemnul uscat).

Harun și Labosky [3] au demonstrat că există substanțe de extracție din scoarță și duramen care au proprietăți fungicide și antitermitice.

Acesta este un studiu asupra efectelor insecto-fungicide ale unor substanțe de extracție (extracțiile se realizează cu acetonă, hexan, apă) din coajă de Pinus strobus, Carya ovata, Quercus robur și Aces rubrum.

În cercetările lor Cruicksank și Perrin, Anderson și Rudman [4] menționează că taninul inhibă creșterile multor ciuperci în cultură.

Substanțele extrase din duramenul de stejar alb în apă fierbinte sunt extrem de toxice pentru Lenzites trabea din culturile cu geloză.

O altă substanță Juglonul din Juglans nigra (nuc negru) este solubilă în eter, cloroform și inhibă bacteriile și ciupercile. Quercitina din scoarța de Quercus are aceleași proprietăți de a inhiba bacteriile și cipupercile.

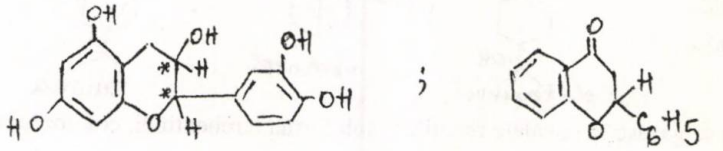
Creșterile lui Trichoderma viride, Lenzites salpiaria și Schyzophyllum commune este inhibată cu 50% în atmosferă saturată de 1-pinene, 2-pinene și d-limonine, cymene, dl-camphene, myrcene și terpinolene. În general, terpenele au toxicitate relativă față de diferite specii de ciuperci [5].

Alte studii se referă la inhibarea creșterii lui Bacillus cereus, "in vitro" cu substanțe glicozidice extrase din scoarța de frasin [6].

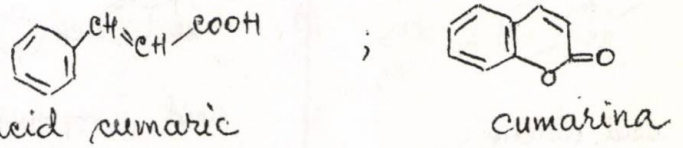
Inhibarea lui Hypoxylon pruinaratum se realizează cu pirocatechină izolată din scoarță de plop tremurător [7].

Prin extracție în apă fierbinte a scoarței de larice (Larix occidentalis nutt.) se pot obține cu bune randamente polifenoli taninici. Prin tratarea ciupercii Paecilomyces varioti cu aceste extracte s-a reușit inhibarea creșterii acesteia [8].

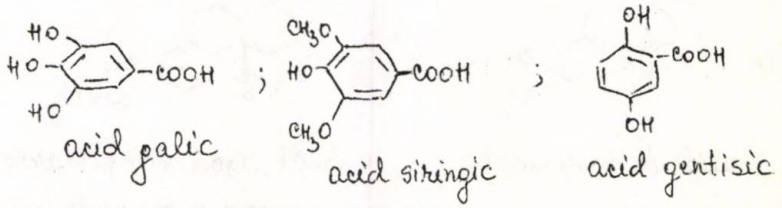
La conifere, fenolii poliatomici se găsesc în Pinus, Picea și Tsuga, dar în procente neînsemnate. Cantități mai importante de taninuri condensate și taninuri hidrolizabile s-au găsit la angiosperme. Structura generală a fenolilor poliatomici se poate înscrie în formulele următoare:



Rășinile unor arbori conțin cumarina (lactona acidului *o*-cumaric).

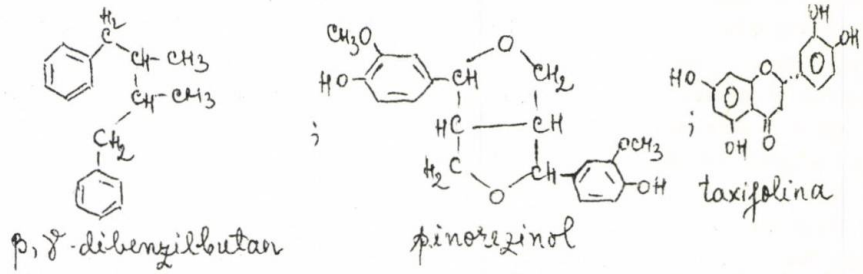


Fenolii poliatomici cu moleculă mică apar prin degradarea macromoleculelor ligninice sau prin sinteză; mai răspândiți sunt acizii *oxi* și oximetoxibenzoici:



Lignanele sunt mai răspândite în scoarță, fructe, duramen, frunze, rădăcini, canale rezinifere.

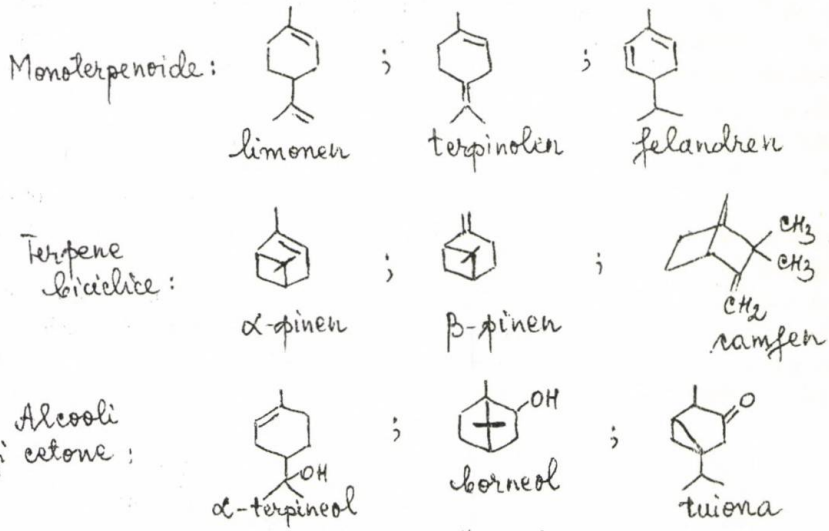
Taninurile condensate prezintă o importanță tehnică însemnată (circa 1 000 000 tone producție mondială) și se extrag, în principal, din arborele Quebracho (Schinopsis lorentzii), salcâm (Acacia mollisima), castan, arborele mangro (Rizophora candelaria), stejar (Quercus), Picea abies, salcie, mesteacăn, fag.



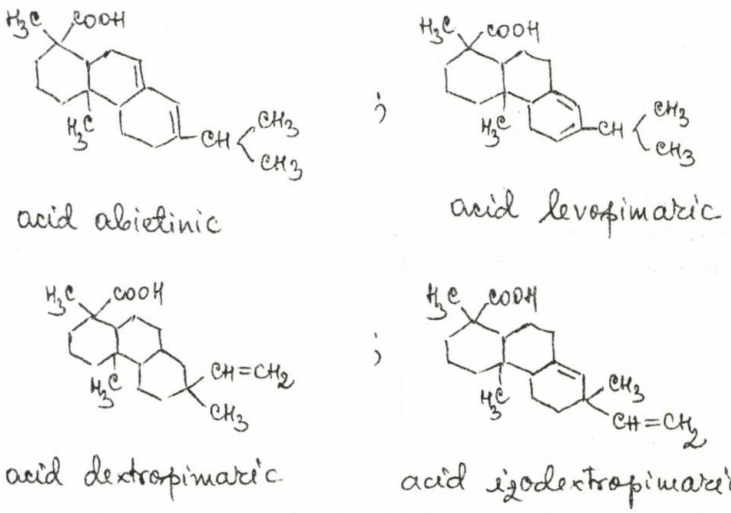
Taninurile condensate nu conțin zaharuri și nu pot fi descompuse în molecule simple decât prin topire alcalină. Prin încălzire uscată taninurile condensate dau pirocatechină.

Rezinele (rășinile) sunt sunstanțe insolubile în apă, dar solubile în solvenți organici (nepolari), fiind alcătuite din terpene, acizi rezinici, acizi grași (esteri) alcooli etc.

Terpenele se găsesc în uleiul de terebentină, formând următoarele tipuri de combinații:



Acizii rezinici se găsesc în canalele rezinifere sub forma terebentinei, colofoniului și balsamurilor, având formula generală: $C_{20}H_{30}O_2$.



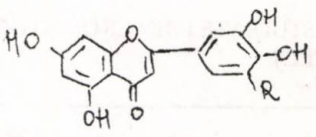
Acizii grași se găsesc în celulele parenchimatice din foioase și rășinoase, constituind substanțele de rezervă ale plantei. Acizii grași sunt saturați și nesaturați.

acid lauric	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
acid miristic	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$
acid palmitic	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
acid stearic	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$

acid oleic $CH_3(CH_2)_7$-CH=CH$(CH_2)_7$COOH

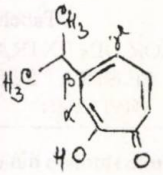
acid linoleic $CH_3(CH_2)_4$-CH=CH-CH_2-CH=CH-$(CH_2)_7$-COOH

Formulele chimice ale principalelor substanțe cu acțiune fungicidă:

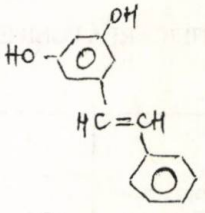


R = H : Quercetină

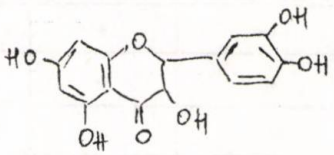
R = OH : Myricetină



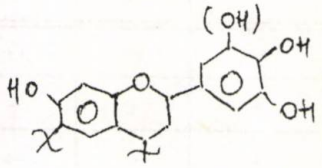
β-Thujaplicină



Pinosilvină



Dihidroquercetină



Mimosa tannin

Având în vedere aspectele indicate în cadrul Institutului Național al Lemnului s-a propus testarea acțiunii fungicide a 14 extracte vegetale ce provin din specii de arbori indigeni și exotici, după normele naționale și internaționale de testare, cu cele mai frecvente ciuperci xilofage care atacă lemnul din țara noastră, în vederea asimilării în țară a unui produs fungicid pentru conservarea și protecția lemnului.

Au fost efectuate cercetări și experimentări asupra utilizării unor extracte vegetale din arbori indigeni, recunoscute ca având proprietăți fungicide în antiseptizarea lemnului împotriva mucegăirii și putrezirii; de asemenea au fost efectuate și analize cromatografice: cromatografie în strat subțire, cromatografie de gaze cuplată cu spectrometrie de masă, spectre I.R și U.V., în urma cărora s-au pus în evidență substanțele chimice din compoziția acestor extracte. S-a urmărit în timp și s-a stabilit acțiunea fungicidă a extractelor vegetale ce provin din specii de arbori existenți în țara noastră (stejar, pin , salcâm, molid, salcie, plop, frasin) comparativ cu extractele vegetale ce provin din specii de arbori tropicali: Mimosa și Quebracho.

Partea experimentală

Extracția compușilor polifenolici

Din 2-10 g rumeguș, ce provine din duramenul sau scoarța unor specii de arbori indigeni sau tropicali, s-au extras cu 200 mL din diferiți solvenți: soluții apoase de 1% NaOH, amestec alcool-benzen, eter etilic, amestec: acetonă, hexan, apă și extracții cu apă fierbinte. Extracțiile s-au realizat într-un aparat Soxhelt timp de 6-9 h, în funcție de specia lemnoasă și solventul utilizat. Extracția cu aparatul tip Soxhlet se folosește pentru prepararea soluției pentru analize, din materiale tanante vegetale a căror temperatură optimă de extracție este de 90-100°C. Materialele tanante greu extractibile (lemnul de quebracho, lemnul de castan, coaja de molid, lemnul de stejar) vor fi supuse extracției timp de 6 h.

Separarea și identificarea polifenolilor prin cromatografie pe strat subțire (TLC)

Pentru separarea poliolefinelor s-au folosit plăci de sticlă (20x20 cm) acoperite cu un strat de silicagel G. Merck cu grosimea de 0,3 mm și plăci acoperite cu un strat de celuloză F 254. Soluțiile standard, etaloanele: acid galic, acid tanic, acid elagic, quercetina ș.a. au fost aplicate în același mod ca și soluțiile extractelor, cu ajutorul unor micropipete.

Probele de taninuri au suferit o hidroliză acidă (conform indicațiilor din literatură, care îndrumă la o hidroliză acidă sau enzimatică, atunci când flavonele nu separă ca atare).

Fazele mobile utilizate la separarea polifenolilor au fost alese în funcție de natura fazei staționare, de exemplu: BuOH-AcOH-H_2O (60:15:25), *n* BuOH-PY-H_2O (3:1:1), toluen-AcOEt-acid formic (60:38:2), H_2O-AcOEt-PY (25:100:35).

Vizualizarea poliolefinelor s-a efectuat prin pulverizarea plăcilor developate cu: *p*-nitroanilină diazotată, vanilină 1% în H_2SO_4, $FeCl_3$+K_3 [$Fe(CN)_6$] / 1:1 Echtblausaltz B 1 % în apă.

Identificarea poliolefinelor pentru extractele studiate s-a făcut prin examinare vizuală, ținând cont de poziția și culoarea fiecăruia pe placă.

Tabelul 1

IDENTIFICAREA POLIFENOLILOR DIN EXTRACTELE STUDIATE PRIN CROMATOGRAFIE PE STRAT SUBȚIRE (TLC)

Nr. crt.	Denumire polifenol	Extractele studiate din următoarele specii de arbori indigeni și exotici:					
		Quebracho	Mimosă	Quercus robur	Picea abies, Salix fragilis, Quercus robur	Populus alba	Robinia pseudoaccacia
1	Acig galic	++	++	++	+++	+	+
2	Acid elagic	+	+	+	+	+	+
3	Acid tanic	+	+	++	+++	+	+
4	Quercetină	+++	++	+++	++	+	++
5	Taxifolină	++	++	++	+	+	+
6	Catechină	+++	+++	+++	+++	+++	++

Notă: + intensitate slabă; ++ intensitate medie; +++ intensitate ridicată a culorii spotului; (polifenol lipsă).

În tabelul 1 sunt idicați polifenolii din extractele studiate: Quercus robur (stejar sau tufan), Pinus sylvestris (pin silvestru), Robinia pseudaccacia (salcâm), amestec coajă de Picea abies, Salix fragilis, Quercus robur (molid, salcie, stejar), Fraxinus excelsior (frasin), Populus alba (plop alb), Mimosa, Quebracho. Pentru acestea s-a folosit următoarea reprezentare: + (intensitate slabă); ++ (intensitate medie); +++ (intensitate ridicată a culorii spotului); - (polifenol lipsă).

Separarea și identificarea compușilor chimici din extractul de pin, prin cromatografie de gaze pe coloană capilară cuplată cu spectrometrie de masă (GC/MS)

Analiza s-a efectuat cu un aparat FISONS INSTRUMENTS MD 800; s-a injectat 1 µL de probă din extractul respectiv, în următoarele condiții de lucru:

- injector split/splitless, t. inj. = 250°C, raport de splitare 1:50, coloana capilară fused silica DB - 5ms (30 m x 0,25 mm i.d. x 0,25 µm film de 5% polifenilpolimetilsiloxan), program de temperatură de la 40°C (1 min) la 250°C (10 min) cu 8°C / min, debit de gaz purtător (heliu) = 1,5 mL/min (la 40°C), temperatura interfeței 280°C, domeniul de masă 10-535 n.a.m., scan time = 1 s, energia de ionizare 70 ev.

Identificarea compușilor s-a realizat prin compararea spectrelor de masă achiziționate, cu cele din bibliotecile de spectre NIST (National Institute for Standardization - USA) și WILLEY (tabelul 2, fig. 6).

Testarea acțiunii fungicide a extractelor vegetale ce provin din specii de arbori indigeni și exotici

Pentru testul la mucegăire (conform metodologiei standardizate) s-a utilizat un amestec de spori provenind de la următoarele ciuperci lignicole: Chactomium globosum, Paecilomyces varioti Brainier, Stachybotris atra, Alternaria tenuis, Trichoderma viride.

În cadrul testului la putrezire pentru determinarea durabilității lemnului pe cale micologică, s-au utilizat tulpini pure de ciuperci xilofage virulente. Pentru speciile de foioase s-au utilizat: Coriolus versicolor și Merulius lacrymans, iar pentru speciile de rășinoase s-au utilizat ciupercile Coniophora Cerebella și Poria placenta.

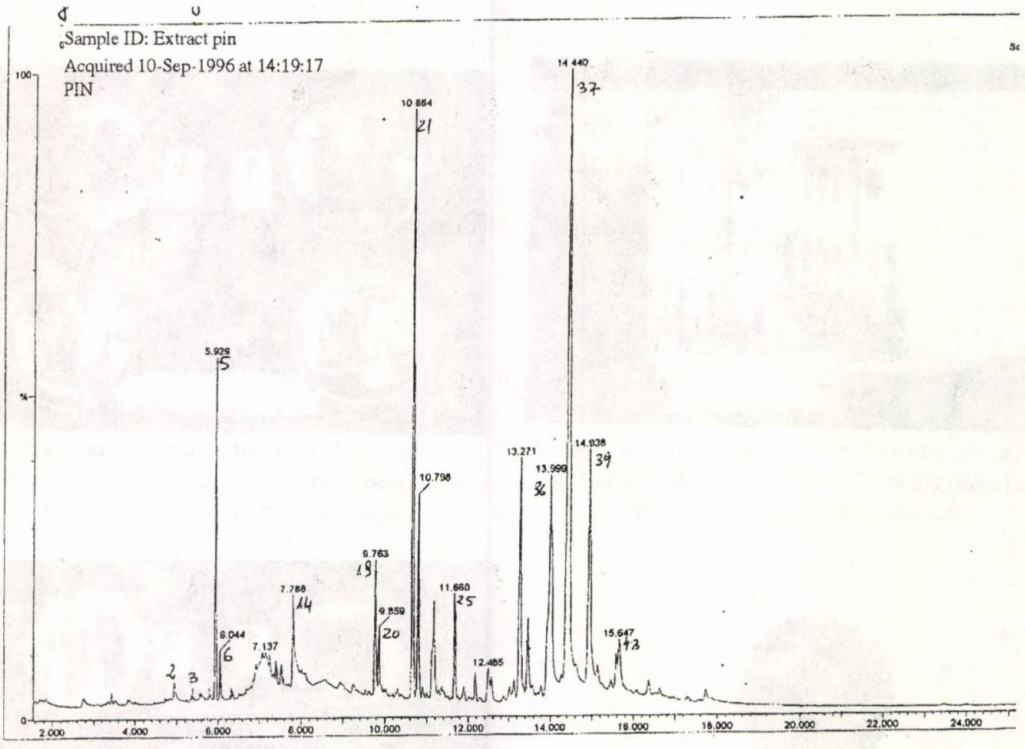
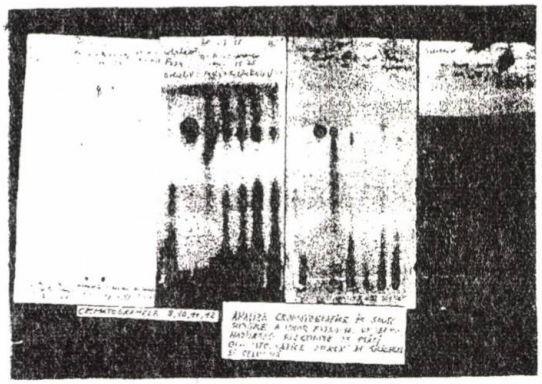


Fig. 1. Cromatograma extractului de pin

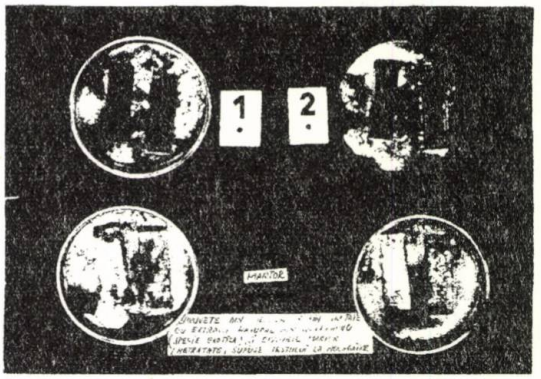
Tabelul 2

PROCENTELE DE ARIE ALE COMPONENȚILOR IDENTIFICAȚI ÎN EXTRACTUL DIN PIN

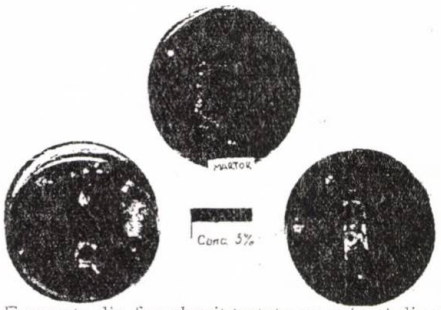
Intrare	Denumire	R.T.	Scan	Area	Area %
2	2 metoxi-5 vinil-fenol	4,932	256	383504	0,422
3	longipinen	5,373	279	210963	0,232
5	longifolen	5,929	308	3744156	4,119
6	beta cariofilen	6,044	314	587080	0,646
14	acid homovanilic	7,788	405	2769324	3,046
19	cembren	9,763	508	2252597	2,478
20	izocembren	9,859	513	1103868	1,214
21	thumbergol	10,664	555	9516432	10,469
25	pimarinal	11,660	607	1898608	2,089
36	acid izopimaric	13,999	729	9386897	10,326
37	acid dehidroabietic	14,440	752	21571480	23,730
39	acid abietic	14,938	778	7136313	7,851
43	acid neoabietic	15,647	815	1568526	1,726



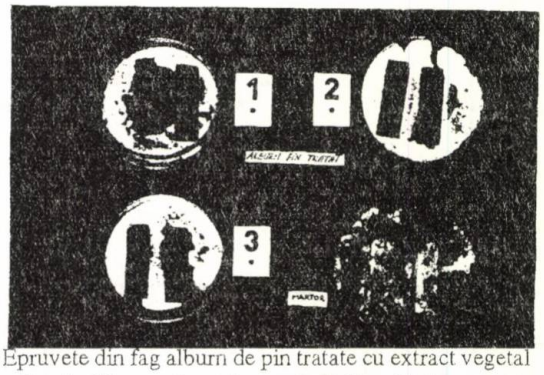
Separarea poliolefinelor din diverse extracte vegetale ce provin din specii de arbori indigeni și exotici, pe plăci de silicagel și celuloză Merck



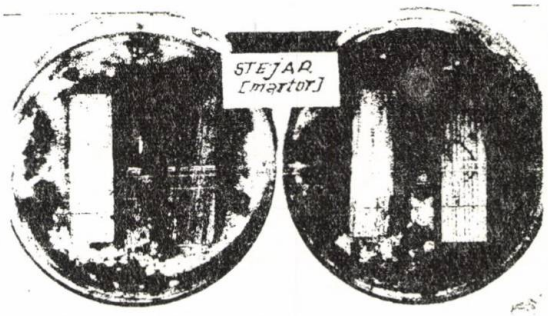
Epruvete din album de pin tratate cu extract vegetal din lemn Quebracho (specie exotică) și epruvete martor, netratate supuse testului la mucegăire



Epruvete din fag aburit tratate cu extract din coajă Mimosă (specie exotică), și epruvete martor, netratate, supuse testului la mucegăire



Epruvete din fag alburn de pin tratate cu extract vegetal din pin (Pinus sylvestris-specie indigenă) și epruvete martor netratate supuse testului la mucegăire



Epruvete din stejar martor, netratate supuse testului la mucegăire. Se observă că nu sunt atacate de ciuperci, ceea ce denotă durabilitatea naturală a stejarului , fapt explicabil prin natura substanțelor chimice conținute în duramenul acestei specii

Concluzii

Din cercetările efectuate se desprind următoarele aspecte mai importante:

1. O eficacitate fungicidă foarte bună în cazul extractului TAN 21 (extract tanant din lemn de stejar îmbogățit cu NaOH).

2. Eficacități fungicide bune pentru următoarele extracte:

a) extract tanant cu lignosulfonați;

b) extract din lemn Quebracho (specie exotică);

c) extract din coajă Mimosă (specie exotică);

d) extract din lemn pin (Pinus sylvestris);

e) extract din lemn salcâm (Robinia pseudoccacia);

f) extract din amestec coajă molid, salcie, stejar (Picea abies, Salix fragilis, Quercus robur);

g) extract din coajă frasin (Fraxinus excelsior);

h) extract din coajă plop (Populus alba)

i) extract tanant din lemn stejar (Quercus robur).

3. Se menționează că eficacitatea fungicidă bună apare la diverse concentrații în substanță activă, care diferă însă de la specie la specie. De asemenea, diferă eficacitatea fungicidă a aceluiași extract vegetal, testat pe epruvete din alburn de pin sau pe epruvete din fag aburit.

4. În ceea ce privește eficacitatea fungicidă a extractelor indigene și a celor din import se constată că extractele obținute din lemnul sau coaja arborilor existenți în țara noastră au o eficacitate la fel de bună cu a extractelor ce provin din speciile exotice, cum ar fi: Quebracho și Mimosa.

5. Probele impregnate cu soluții în concentrații diferite de extracte vegetale au rămas multă vreme, unele pe toată durata încercărilor (28 zile-test mucegăire și 120 zile - test putrezire) neacoperite de miceliul ciupercilor.

6. Pierderile de greutate ale probelor de lemn, tratate, după 120 zile de încercare, au fost în toate cazurile mult mai mici decât ale probelor martor, nesaturate.

Bibliografie

1. HAWLEY, F.L., FLECK, C.L. și RICHARDS, A.C., Industrial and Engineering Chemistry, nr. 7, 1924, p. 699
2. LYR, H., Naturw, **47**, nr. 29, 1961, p. 499
3. HARUN, J. și LABOSKY, P. Jr., Wood and Fiber Science, nr. 17, 1984, p. 327
4. RUDMAN, P., Wood and Fiber Science, nr.2 1988, p. 84,
5. GROTT, R.C., Mycologie, **64**, nr. 4, 1972, p., 863
6. JUNG, J. și HUBBES, M., Canadian J. of Botany, nr. 4, 1965, p. 469
7. HUBBES, M., Wood and Fiber Science, nr. 5, 1962, p. 136
8. GIWA, S.A. și SWAN, E.F., Wood and Fiber Science, nr. 5, 1976, p. 216

Intrat în redacție: 17 XII 1996

NU UITAȚI !!!

REÎNNOIȚI-VĂ ABONAMENTELE PE ANUL 1998

LA REVISTA DE CHIMIE

DUMITRU SAVU
LAMBRACHE PAPAHAGI
RADU AVRAM
IOAN CĂLINESCU
ANA STRÎMPTEANU

Sinteza monoalchilamidelor din acizii graşi

C.Z.: 547.298.1

This paper sets up the optimum values of the monoalkydamines synthesis parameters, when produced from dodecanoic and octadecanoic acid. The influence of temperature, catalyst and ammonia flowrate upon the process of preparing the amides of the dodecanoic and octadecanoic is presented.

Acest studiul prezintă o deosebită importanţă având în vedere multiplele utilizări ale amidelor. Astfel, amidele acizilor graşi cu mai mult de şapte atomi de carbon în moleculă se utilizează ca adaosuri la îngrăşămintele chimice (0,1-1%), ca auxiliari în industria textilă [1-4], ca tampon de *p*H în industria cosmetică [5] sau ca agenţi de antiaglomerare pentru o serie de săruri anorganice (sulfat de amoniu, clorură de amoniu, azotat de amoniu, sulfat de potasiu etc.) [6].

Pe baza datelor din literatură [7,8] în lucrare s-a urmărit influenţa parametrilor de reacţie (temperatură, catalizatori, debit de amoniac) asupra reacţiei de sinteză a amidelor superioare pornind de la acizii graşi şi amoniac.

Partea experimentală

S-au efectuat studii experimentale în vederea obţinerii amidelor acizilor dodecanoic şi octadecanoic. Schema de operaţii a procesului de sinteză a amidelor este prezentată în figura 1.

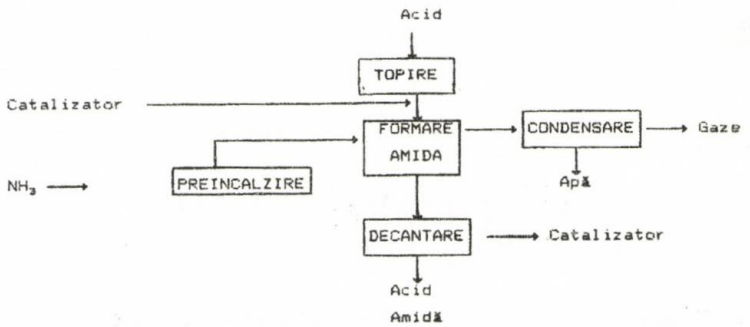


Fig. 1. Schema de operaţii a procesului de sinteză a amidelor

Reactorul de amidare este confecţionat din sticlă şi prevăzut cu agitator, sistem de barbotare a amoniacului, refrigerent de reflux. Încălzirea s-a realizat electric şi a fost reglată printr-un sistem releu-termometru de contact.

Pentru analiza amidelor s-au efectuat titrarea acidimetrică selectivă cu anhidridă acetică ca solvent diferenţial şi titrarea potenţiometrică la curent constant folosind reacţia de clorurare în solvent apos.

Probele din masa de reacţie s-au recoltat la intervale de 60 min, determinându-se indicele de aciditate şi concentraţia în amidă.

Din valorile indicelui de aciditate s-a calculat conversia acidului.

Dr. ing. DUMITRU SAVU, prof. dr. ing. LAMBRACHE PAPAHAGI, prof. dr. ing. RADU AVRAM, dr.ing. IOAN CĂLINESCU şi ing. ANA STRÎMPTEANU, Universitatea Politehnica, Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Rezultate şi discuţii

În prima etapă s-a urmărit influenţa temperaturii asupra procesului de obţinere a amidelor. În acest scop s-a lucrat necatalitic, la temperaturi cuprinse între 140-240°C pentru acidul dodecanoic şi 170-290°C pentru acidul octadecanoic, utilizând un debit de amoniac de 20 L/h. Sinteza a durat 5h şi pe parcurs la intervale de o oră, s-au prelevat probe. Rezultatele sunt prezentate în figurile 2-5.

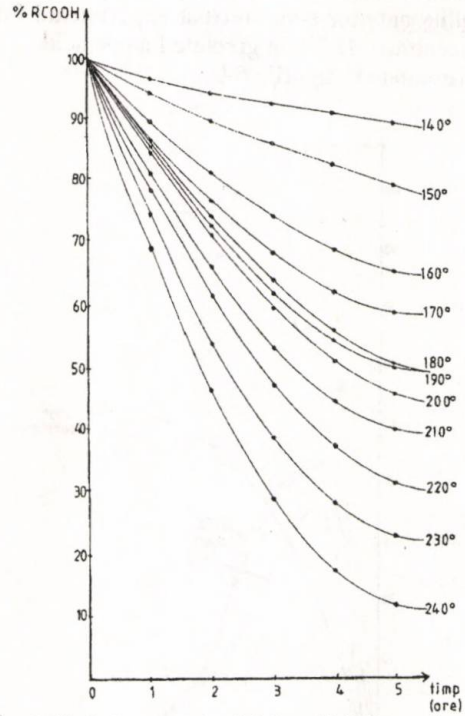


Fig. 2. Variaţia concentraţiei de acid dodecanoic pe intervalul de temperatură 140-240°C

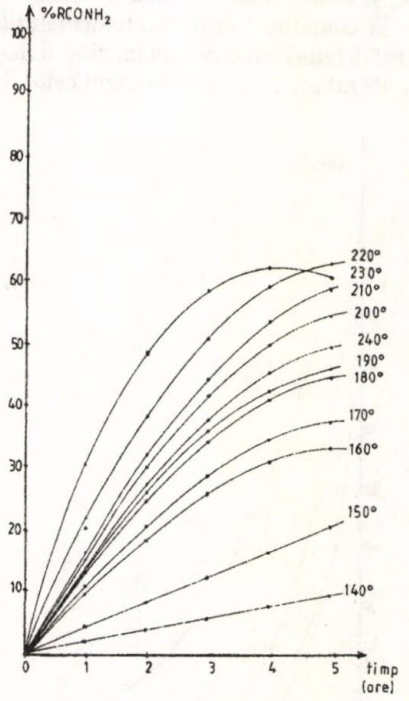


Fig. 3. Variaţia concentraţiei dodecanamidei pe intervalul de temperatură 140-240°C

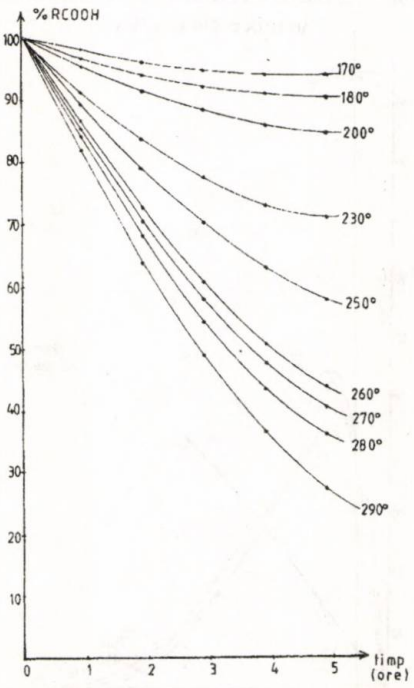


Fig. 4. Variaţia concentraţiei de acid octadecanoic pe intervalul de temperatură 140-240°C

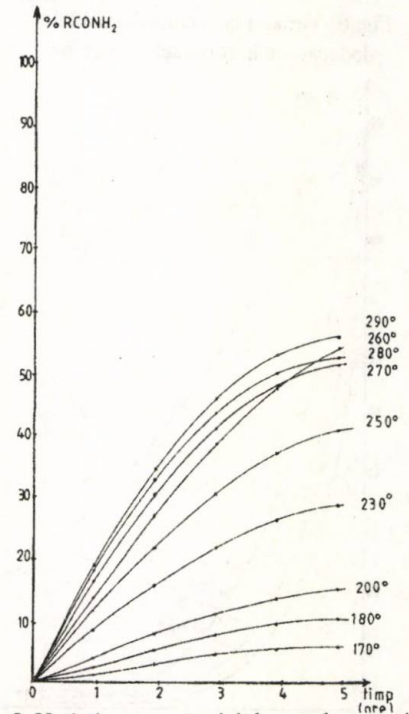


Fig. 5. Variaţia concentraţiei de octadecanamidei pe intervalul de temperatură 140-240°C

Analizând aceste rezultate se constată că există o limită inferioară de temperatură sub care amida practic nu se formează (140°C pentru dodecanamidă şi 170°C în cazul octadecanamidei).

Conversia acidului creşte cu mărirea temperaturii, concentraţia maximă de amidă obţinându-se la 230°C pentru dodecanamidă şi la 270°C pentru octadecanamidă. Peste aceste valori ale temperaturii, cu toate că se măreşte conversia acidului, concentraţia maximă de amidă scade deoarece intervine o altă reacţie, şi anume transformarea amidei în nitril (curba de concentraţie a amidei se aplatizează).

În continuare utilizând temperaturile optime stabilite anterior s-au efectuat experimente folosind drept catalizatori oxizi de calciu, zinc şi magneziu, în concentraţie de 1% în greutate faţă de acid.

Rezultatele obţinute în cazul celor doi acizi sunt prezentate în figurile 6-9

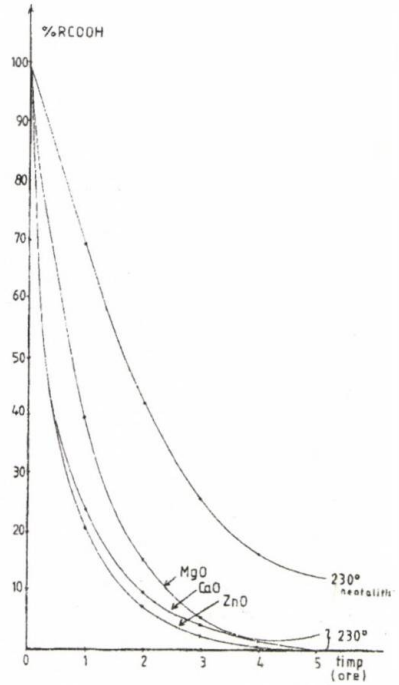


Fig. 6. Variaţia concentraţiei acidului dodecanoic în procesele catalitice

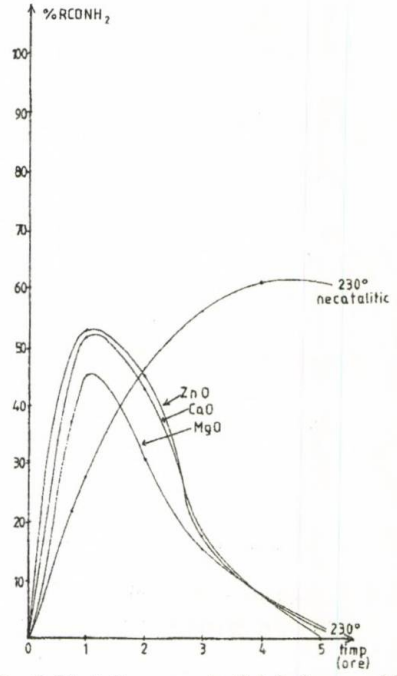


Fig. 7. Variaţia concentraţiei dodecanamidei în procesele catalitice

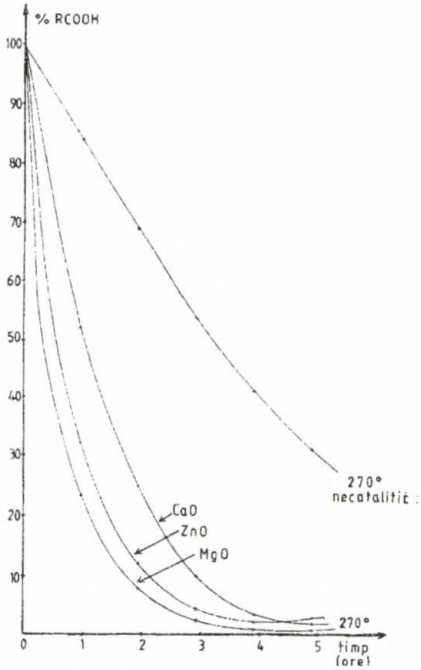


Fig. 8. Variaţia concentraţiei acidului octadecanoic în procesele catalitice

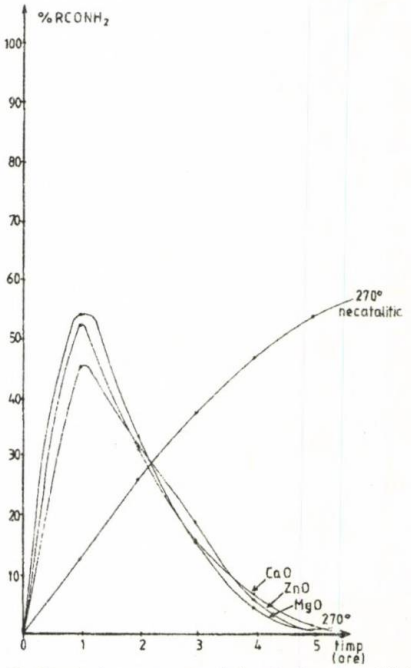


Fig. 9. Variaţia concentraţiei octadecanamidei în procesele catalitice

Analizând datele menționate se constată că utilizarea catalizatorilor grăbește atingerea concentrației maxime de amidă, dar valoarea acesteia este mai mică decât cea obținută în cazul proceselor necatalitice. Acest fapt se explică prin selectivitatea redusă a catalizatorilor utilizați.

Eficacitatea catalitică este mai mare pentru transformarea amidă—>nitril, decât pentru reacția dorită acid—>amidă.

Studiind dacă se poate scade temperatura pentru formarea amidei cu un randament acceptabil, s-a ajuns la concluzia că temperatura optimă pentru obținerea dodecanamidei este de 180°C. Pe măsura creșterii temperaturii maximul concentrației în amidă scade și este mult deplasat spre stânga.

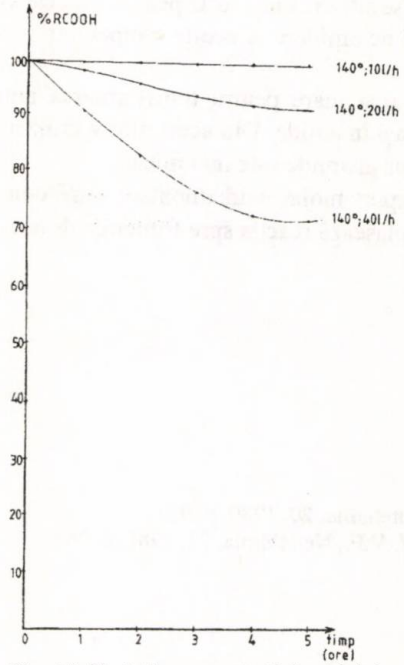


Fig. 10. Variația concentrației acidului dodecanic la diverse debite de amoniac

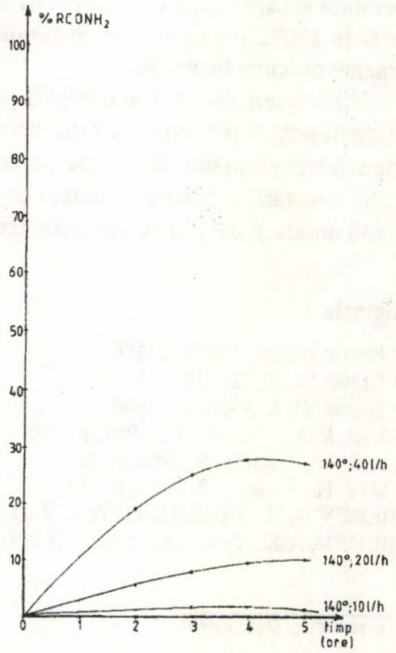


Fig. 11. Variația concentrației dodecanamidei la diverse debite de amoniac

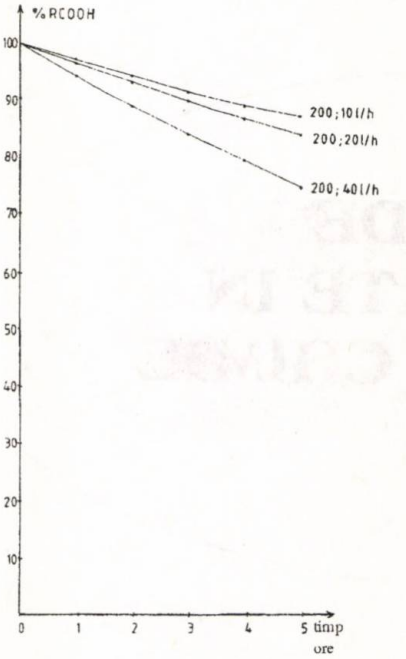


Fig. 12. Variația concentrației acidului octadecanoic la diverse debite de amoniac

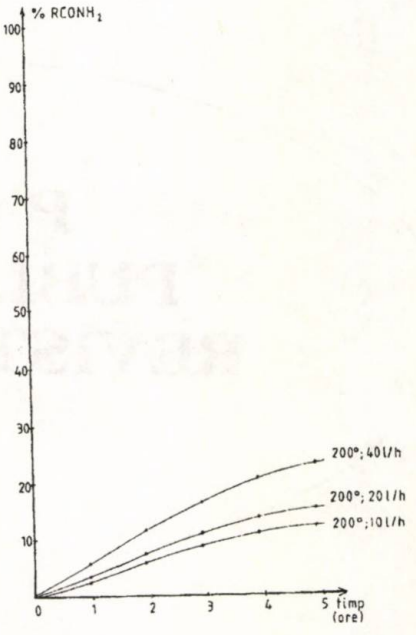


Fig. 13. Variația concentrației octadecanamidei la diverse debite de amoniac

În a treia etapă s-a urmărit influența debitului de amoniac în procesul de obținere a amidelor. În acest scop s-a lucrat la temperaturile de 140°C pentru acidul dodecanoic și respectiv la 200°C pentru cel octadecanoic, utilizând diverse debite de amoniac (10, 20 și 40 L/h).

Rezultatele experimentale ale acestei etape sunt prezentate în figurile 10-13.

Se constată că rezultate bune se obțin în cazul utilizării unui debit mare de amoniac, fapt explicabil din punct de vedere al deplasării echilibrului reacției.

Concluzii

Sistemul studiat permite apariția unor reacții succesive ce conduc la amidă, respectiv nitril. Temperatura la care formarea amidei este determinată de viteză se situează la 230°C pentru dodecanamidă, respectiv la 270°C pentru octadecanamidă. Efectuând procesul de amidare la aceste temperaturi se obțin randamente maxime în amide.

Catalizatorii (ZnO, CaO, MgO) prezintă o eficacitate mai mare pentru transformarea amidă—>nitril decât pentru procesul dorit de transformare a acizilor grași în amide. Din acest motiv utilizarea lor permite scăderea timpului de reacție dar conversia utilă a acizilor în amide este mai mică.

Se constată o proporționalitate pe domeniul studiat (raport molar acid:amoniac) între conversia acizilor în amidă și debitul de amoniac. Excesul de amoniac deplasează reacția spre formarea de amide.

Bibliografie

1. *** Brevet Franța, 439591, 1966
2. *** Brevet SUA, 3255344, 1967
3. *** Brevet SUA, 3566149, 1968
4. CHWALA, A., Tenside, **12**, 1967, p. 390
5. KRAUS, H., Tenside, **6**, 1960, p. 24
6. KRAUS, H., Tenside, **5**, 1968, p. 213
7. LEBEDEV, A.K., GORDUNOVA, L.V. și KAMIANOV, V.F., Neftehimia, **20**, 1980, p. 917
8. LEBEDEV, A.K., TOI, L.A., SAGACENKO, T.A. și KAMIANOV, V.F., Neftehimia, **21**, 1981, p. 287

Intrat în redacție: 2 X 1996

PAGINI DE PUBLICITATE IN REVISTA DE CHIMIE

VERONICA POP
GHEORGHE MARCU
ALEXANDRU BOTAR

Utilizarea unor specii heteropolianionice complexe generate de criptații anorganici $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ și $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ în separarea unor cationi

C.Z.: 546.78:661.8

Starting from some structural characteristics of two classes of heteropolyanionic complex species, having an inorganic cryptate as ligand, one member of each of these two classes was used as an impregnation agent in the separation of the uranyl cation from the accompanying cations, by the electrophoresis, on paper, at high potential; an amelioration of the separation was observed, in the sense that the separation regions were better evidenced.

Cercetările [1-6] au condus la sinteza și caracterizarea unor specii heteropolianionice complexe MLZ_n (având drept heteroatomi secundari ioni *Z* de tip *d* identici sau diferiți) pornind de la doi heteropolianioni criptați ML, cu structură α-Keggin lacunară, respectiv $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ și $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$, cu rol de liganzi în heteropoliwolframații complecși MLZ_n. În urma studiului reacțiilor de formare și al caracterizării acestui tip de heteropolianioni complecși au reieșit, printre altele, următoarele:

- atât speciile heteropolianionice criptate ML utilizare ca liganzi ($[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$, $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$) cât și cea mai mare parte a speciilor complexe MLZ_n obținute prin coordinarea de cationi *Z* de tip *d*, prezintă o solubilitate satisfăcătoare în mediu apos;
- structura heteropolianionului $[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ prezintă proprietăți de flexibilitate remarcabile, în sensul că, urmare a tendinței de saturare prin complexare, cele patru poziții active coordinativ (caracterizate , în heteropolianionul ligand, de distanțe relativ mari între elementele structurale care le definesc) pot deveni, două câte două, neechivalente din punct de vedere al dimensiunilor;
- speciile complexe (MLZ_n) formate prin complexarea de cationi de tip *d* (*Z*) de către heteropoliwolframații criptați (ML) menționați sunt anionice, au o stabilitate în soluție apoasă, comparabilă cu a altor heteropoliwolframați complecși, în intervale de *p*H satisfăcător de largi (aproximativ 3,5-5,5);
- date fiind dimensiunile relativ largi ale pozițiilor active compatibile cu coordinarea de cationi de tip *d* (*Z*) din structurile heteropolianionilor criptați (ML), interacțiunile Z-ML nu sunt puternice (fapt relevat de constantele de stabilitate și confirmat de spectrele electronice);
- prin coordinarea de cationi de tip *d* (cu raze ionice mai mici de 1Å) pozițiile active coordinativ din structurile heteropolianionilor criptați ML pot fi ocupate fie integral

($[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ —> $[NaSb_9W_{21}Z_6O]^{y-}$) fie pe jumătate

$[KAs_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ —> $[KAs_4W_{40}Z_2^{II,III}O_{140}]^{23-,21-}$;

$[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ —> $[NaSb_9W_{21}Z_3^{II,III}O_{86}]^{12-,9-}$); ocuparea completă a celor șase poziții active din structura criptatului $[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ cu cationi Z(III) este asociată cu modificarea structurală a edificiului polianionic, în sensul compensării deficitului de atomi de oxigen a șase dintre atomii de wolfram; ($[NaSb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$—>$[NaSb_9W_{21}Z_6^{II}O_{86}]^{6-}$; $[NaSb_9W_{21}Z_6^{III}O_{92}]^{12-}$;

- chiar și în urma coordinării (în raportul Z:ML maxim posibil) structura heteropoliwolframică își prezervă caracterul lacunar (speciile heteropolianionice saturate corespunzătoare criptaților

Dr. VERONICA POP, Universitatea București, Facultatea de Chimie, prof. dr. GHEORGHE MARCU, Universitatea Cluj, Facultatea de Chimie și dr. ALEXANDRU BOTAR, Institutul de Chimie, Cluj

$[M^{I}As_4W_{40}O_{140}]^{27-}$ respectiv $[M^{I}Sb_9W_{21}O_{86}]^{18-}$ fiind $[As_4W_{42}O_{144}]^{24-}$,respectiv $[Sb_9W_{21}O_{101}]^{13-}$.

Toate aceste aspecte conduc la concluzia că speciile heteropolianionice complexe MLZ_n studiate au capacitatea de a funcționa ca schimbători de ioni, respectiv de a interveni în procese de absorbție - desorbție și de repartiție între faze.

Trebuie menționat faptul că utilizarea ca schimbători de ioni a combinațiilor heteropolianionice [7,8] prezintă unele avantaje considerabile legate de selectivitatea acestora, de rezistența ridicată la acțiunea radiațiilor nucleare și de rezistența chimică bună în medii acide, care le recomandă pentru separările ce se impun în cadrul proceselor nucleare și în separarea unor minereuri.

Pornind de la rezultatele altor studii [7,8] care au utilizat metoda electroforezei pe hârtie la tensiune înaltă în studiul unor combinații heteropolianionice, s-a încercat separarea pe această cale (electroforeza pe hârtie impregnată cu combinații heteropolianionice complexe de tipul $[KAs_4W_{40}Z_2^{II}O_{140}]^{21}$; $[NaSb_9W_{21}Z_6^{II}O_{86}]^{6-}$ a cationului uranil (UO_2^{2+}) de cationii unor elemente însoțitoare (Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}).

Partea experimentală

În alegerea condițiilor de lucru s-a avut în vedere proprietatea cationilor uranil de a forma cu acidul acetic complecși care, în funcție de valoarea *p*H-ului pot fi de tipul $CH_3COOUO_2^+$, $(CH_3COO)_2UO_2$ sau $(CH_3COO)_3UO_2^-$ și care, în consecință, sub acțiunea diferenței de potențial vor migra la catod ($(CH_3COOUO_2^+)$), vor rămâne la start ($((CH_3COO)_2UO_2)$) sau vor migra spre anod ($((CH_3COO)_3UO_2^-)$), în timp ce ceilalți cationi prezenți în sistem (Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) în intervalul de pH 3-5,5 pot fi regăsiți numai ca specii cationice, care se vor deplasa în direcția anodului. Din aceste considerente separările prin electroforeză pe hârtie de tensiune înaltă au fost conduse în mediu de acid acetic (0,2 n).

În ceea ce privește natura combinațiilor heteropolianionice complexe MLZ_n utilizate pentru impregnarea hârtiei s-a avut în vedere necesitatea lărgirii intervalului lor *p*H de stabilitate, motiv pentru care s-a procedat la angajarea lor în săruri greu solubile de ceriu (IV). Experimentul s-a condus pe câte un singur reprezentant al fiecăruia dintre cele două categorii structurale, respectiv: $K_{23}[KAs_4W_{40}Mn_2(H_2O)_2O_{140}] \cdot 45H_2O$ și $(NH_4)_5Na[Sb_9W_{21}Cd_6O_{86}] \cdot 22H_2O$, alegerea fiind dictată de considerente privind solubilitatea și stabilitatea speciilor heteropolianionice respective.

S-a utilizat hârtie cromatografică Karl Schneider Schull (Merck), în benzi de dimensiunile 40/5 cm. Impregnarea s-a realizat prin cufundarea lor, timp de 5 min, în soluție apoasă, de concentrație 10^{-3} m, a speciilor heteropolianionice utilizate; benzile astfel impregante s-au spălat apoi prin scăldare în apă distilată, după care s-au uscat la temperatura camerei. Cantitățile de combinații heteropolianionice impregnate (determinate prin cântărirea benzilor de hârtie perfect uscate înainte și după impregnare) au fost de aproximativ 0,2 g. Benzile astfel impregnate au fost cufundate apoi, timp de 5 min, în soluție apoasă de sulfat ceric ($Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$) cu concentrație 0,5 m, după care au fost supuse din nou proceselor de spălare și uscare.

Condițiile de desfășurare a electroforezei au fost următoarele: s-a utilizat o instalație de electroforeză la tensiune înaltă Pherograph Original Frankfurt, lucrându-se la o diferență de potențial de 1500 V, la o intensitate a curentului de 25 mA, la temperatura de 5±1°C, timpul afectat migrării electroforetice fiind de 15 min. Determinările s-au realizat la valori diferite ale *p*H-ului, reglat cu ajutorul unor soluții 0,1 n de HCl, respectiv NaOH, forța ionică menținându-se constantă prin adaos corespunzător de soluție $KClO_4$ 0,1 n. Soluția, care conține cationii supuși separării, s-a aplicat pe benzile de hârtie cromatografică cu ajutorul unei micropipete. Deplasările speciilor ionice după scurgerea timpului afectat electroforezei s-au determinat pe baza culorii proprii recurgând, pentru mai multă siguranță, și la unele reacții de developare (cu soluții apoase de ferocianură de potasiu pentru vizualizarea UO_2^{2+} și Co^{2+}, de fericianură de potasiu pentru vizualizarea Fe^{2+}, respectiv soluție alcoolică de acid rubeanic pentru vizualizarea Ni^{2+}). În toate cazurile deplasările s-au raportat la un nivel de strat, determinat cu ajutorul unei soluții de glucoză (neutră din punct de vedere electric).

Rezultate și discuții

În tabelele 1-3 sunt prezentate valorile *d* ale migrării pe hârtie, sub influența tensiunii înalte, în mediu de acid acetic, la diferite valori ale *p*H-ului, a speciilor ionice din amestecul (UO_2^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) în absența impregnării (tabelul 1), respectiv în condiții de impregnare a hârtiei cromatografice cu sărurile de Ce (IV) ale celor doi heteropolianioni, $[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$ (tabelul 2) și $[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}]^{6-}$ (tabelul 3).

Tabelul 1

DEPLASĂRILE ÎN FUNCȚIE DE *p*H ÎN SISTEMUL (UO_2^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) ÎN MEDIU DE ACID ACETIC PE HÂRTIE NEIMPREGNATĂ

*p*H	d , cm			
	UO_2^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
3,0	-2,3	-1,7	-8,6	-7,2
3,5	+0,9	-1,5	-5,2	-4,6
4,0	+1,8	-1,3	-4,9	-3,9
4,5	+1,5	-0,9	-4,1	-3,1
5,0	+1,2	-0,7	-3,4	-2,5
5,5	+0,9	-0,5	-2,1	-1,6

* -d: deplasări în direcția catodului;
+d:deplasări în direcția anodului

Tabelul 2

DEPLASĂRILE ÎN FUNCȚIE DE pH ÎN SISTEMUL (UO_2^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) ÎN MEDIU DE ACID ACETIC PE HÂRTIE NEIMPREGNATĂ CU SARE DE Ce (IV) A HETEROPOLIANIONULUI $[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$

*p*H	d , cm			
	UO_2^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
3,0	-1,0	+1,5	+0,5	+1,2
3,5	-1,6	-0,9	-4,2	-3,9
4,0	+0,5	-0,7	-1,2	-2,1
4,5	+2,1	-1,3	-1,9	-2,4
5,0	+1,0	-0,8	-2,1	-2,9
5,5	+0,8	-0,7	-2,3	-3,6

Tabelul 3

DEPLASĂRILE ÎN FUNCȚIE DE pH ÎN SISTEMUL (UO_2^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) ÎN MEDIU DE ACID ACETIC PE HÂRTIE IMPREGNATĂ CU SARE DE Ce (IV) A HETEROPOLIANIONULUI $[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}]^{6-}$

*p*H	d ,cm			
	UO_2^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
3,0	-2,1	-2,4	-4,6	-2,8
3,5	-1,9	-2,3	-5,1	-3,7
4,0	-0,9	-1,8	-3,9	-3,2
4,5	+0,8	-1,6	-3,4	-3,5
5,0	+1,9	-1,4	-2,5	-3,8
5,5	+1,2	-1,0	-2,1	-3,3

Analiza rezultatelor prezentate în tabelele 1-3 evidențiază faptul că în condițiile electroforezei pe hârtie la tensiune înaltă în mediu de acid acetic 0,2 n, în absența impregnării este posibilă o separare satisfăcătoare a cationului uranil de cationii Co^{2+} și Ni^{2+} în intervalul de *p*H 3-5,5, separarea de aceștia doi fiind optimă la valoarea 3 a *p*H-ului, cât privește însă separarea cationului uranil de Fe^{2+}, metoda se dovedește mai puțin avantajoasă.

În condițiile impregnării hârtiei cu combinațiile heteropolianionice menționate se constată, în ambele cazuri, o îmbunătățire a separării UO_2^{2+} - Fe^{2+}, separarea acestor cationi fiind optimă la valoarea 4,5 a *p*H în cazul impregnării cu sarea de ceriu (IV) a heteropolianionului $[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$, respectiv la *p*H 5 în cazul impregnării hârtiei cu specia heteropolianionică $[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}]^{6-}$ (prezentă în sistemul de separare tot ca sare greu solubilă de Ce(IV). În ambele cazuri se constată, de asemenea, o ameliorare a condițiilor de separare, în sensul diferențierii mai nete a zonelor de separare, cu spoturi mai pregnant conturate și mai bine delimitate.

Concluzii

Utilizarea speciilor heteropolianionice complexe $[KAs_4W_{40}Mn_2O_{140}]^{23-}$ respectiv $[NaSb_9W_{21}Cd_6O_{86}]^{6-}$ ca agenți de impregnare în procesul de separare prin electroforeză pe hârtie la tensiune înaltă a amestecului de cationi (UO_2^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}) atrage după sine o îmbunătățire notabilă a calității separării acestuia în cationii componenți.

Modificările survenite în calitatea procesului de separare a amestecului de cationi supus studiului prin electroforeză la tensiune înaltă în condițiile impregnării hârtiei cu cele două heteropolicombinații anionice par să se datoreze angajării acestora în procese de schimb ionic, dar și implicării lor într-o serie de fenomene cu caracter secundar, legate de relația selectivă cu electroliții prezenți în sistem, de asocierile și disocierile moleculare care au loc, toate acestea influențând procesul care stă la baza separării-migrarea diferențiată în câmpul electric al speciilor ionice prezente în sistemul supus separării.

Bibliografie

1. MARCU, Gh., MIRONOV, V. și BOTAR, A., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 5-6, 1990, p. 434
2. MARCU, Gh., MIRONOV, V. și BOTAR, A., Rev. Chim. (București), **41**, nr. 7-8, 1990, p. 562
3. MARCU, Gh. și MIRONOV, V., Analele Universității București, **I**, 1992, p. 21
4. MIRONOV, V. și MĂRUȚOIU, C., Analele Universității București., **II**, 1993, p. 23
5. MIRONOV, V. și MARCU Gh., Rev. Chim. (București) , în curs de publicare
6. MIRONOV, V. și MARCU, Gh., Rev. Chim. (București), **48**, nr. 9, 1997, p.
7. MARCU. Gh., Studia, Univ. Cluj Chim., **14**, nr. 1, 1969, 39
8. MARCU, Gh. și GHIZDAVU, L., Rev. Chim. (București), **27**, nr. 10, 1976, p. 907, 917
9. MARCU, Gh. și BOTAR, A., Inorg. Synth., **23**, 1986, p. 187

Intrat în redacție: 6 III 1996

SILVIA PAȚACHIA
RODICA TICĂ
GABRIELA SAVIN

Studiu comparativ al complexării iodului cu alcoolul etilic și acetatul de etil

C.Z.: 661.8...35

This paper is aimed at studying the iodine dissolution in mixtures having variable compositions of ethyl alcohol - ethyl acetate.
These solvent mixtures simulate, from the composition point of view, the polyvinyl alcohol molecules of various hydrolysis degrees.
The spectrophotometric study, in the visible domain of these solvents mixtures with iodine, is meant at clarifying the iodine complexing with polivinyl alcohol, by establishing the determining complexing factor the copolymer composition or the possibility to superstructure the molecular chain with iodine.

În lucrarea [1] G. Heublein și H. Meissner comunică unele rezultate experimentale privind complexarea alcoolilor polivinilici bloc sau statistici cu iodul și corelează proprietățile spectrale ale complexului format cu proprietățile de dispersant ale alcoolului polivinilic.

Autorii consideră că iodul formează un complex roșu cu grupele acetat reziduale din alcoolul polivinilic. S-au determinat extincțiile complexului obținut pentru diferite grade de hidroliză ale alcoolului polivinilic. Curbele de extincție ($E_{448\ nm}$) în funcție de procentul molar de grupe acetat prezintă un maxim, după care extincția scade.

Scăderea extincției (proporțională cu scăderea concentrației de complex acetat - iod) odată cu creșterea concentrației de acetat este explicată prin scăderea solubilității în apă a alcoolului polivinilic.

Ca urmare a acestui fapt, lanțul macromolecular formează un ghem mai compact în care nu poate penetra iodul pentru a forma complexul [1].

Ținând cont de faptul că iodul poate complexa și grupele OH și că se adsoarbe chiar pe alcoolul polivinilic solid formând complexul colorat, pentru a explica variația extincție - procent de grupe acetat, găsită de Heublein și Meissner, în lucrarea de față, s-au supus studiului complecșii iodului obținuți în amestecuri de acetat de etil-alcool etilic, simulând compoziția polivinil alcoolilor cu diferite grade de hidroliză.

Partea experimentală

Studiind comportarea iodului în diferiți solvenți organici s-a determinat experimental că iodul se dizolvă în acetatul de etil cu formarea unui complex roșu, conform datelor din literatură [2].

Maximul de absorbție în domeniul vizibil este la λ_{max} = 465 nm (fig. 1).

Trasându-se dreapta de etalonare, se obține o pantă - corespunzătoare coeficientului molar de extincție - de 833,3 L/mol*cm (fig. 3).

În același timp, iodul formează un complex roșu și la dizolvarea sa în alcoolul etilic, se obține un maxim de absorbție la 445 nm. Coeficientul molar de extincție este de 825 L/mol*cm (fig. 2).

Diferența de nuanță între cele două soluții provine de la faptul că în soluția de I_2 în alcool etilic este prezent și ionul complex $[I_3^-]$ galben, caracterizat de absorbție la 360 nm, în timp ce dizolvarea iodului în acetatul de etil nu favorizează formarea ionului complex $[I_3^-]$, banda de la această lungime de undă lipsind din spectru.

Conf. dr. chim. SILVIA PAȚĂCHIA, conf. dr. chim. RODICA ȚICĂ și chim. GABRIELA SAVIN,
Universitatea Transilvania-Brașov, Facultatea de Chimie

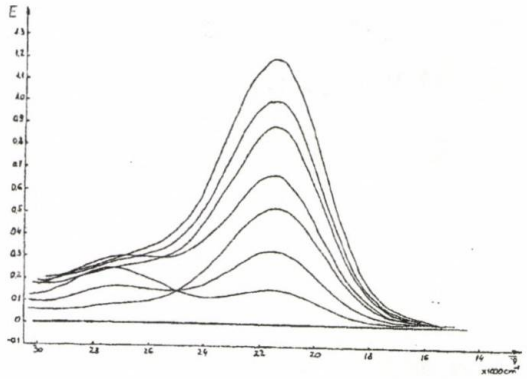


Fig. 1. Spectrele complecșilor acetatului de etil cu iodul (obținute pentru concentrații crescătoare de iod, cuprinse între 0-16.10^{-5} moli/L)

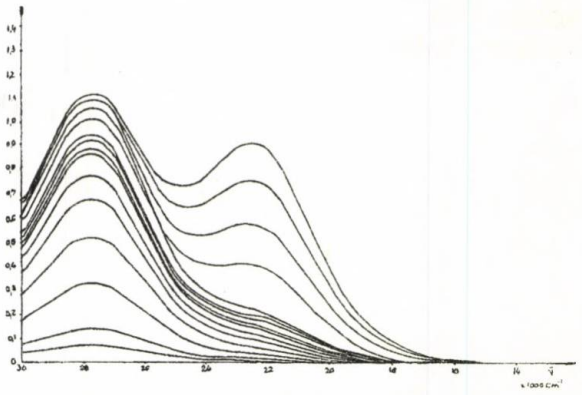
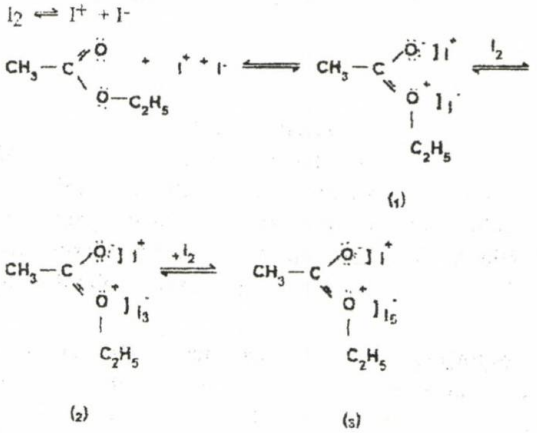


Fig. 2. Spectrele complecșilor alcoolului etilic cu iodul (obținute pentru concentrații crescătoare de iod, cuprinse între 0-16.10^{-5} moli/L)

Culoarea soluției I_2/alcool etilic este rezultanta suprapunerii galbenului cu roșul, în timp ce culoarea soluției I_2/acetat de etil se datorează doar absorbției de la 465 nm (colorația roșie a complexului).

Structurile posibile ale complexului I_2/acetat de etil pot rezulta în urma stabilirii echilibrelor:



Dreptele de etalonare obținute pentru cele două soluții la 450 nm pentru soluția I_2/alcool etilic și la 465 nm pentru soluția I_2/acetat de etil sunt foarte apropiate până aproape de suprapunere (fig. 3).

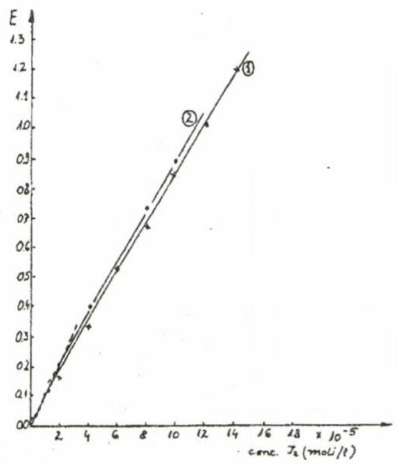


Fig. 3. Curbele de etalonare pentru complecșii iodului cu alcoolul etilic (2) și acetatul de etil (1)

În alcoolul polivinilic (PVA) sunt prezente structuri asemănătoare alcoolului etilic și acetatului de etil.

$$(\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}})_n - (CH_2\text{-}\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-})_m$$

De aceea s-a propus studiul comportării iodului în amestecuri de solvenți: alcool etilic și acetat de etil în diferite proporții, indicate în tabelul 1.

Cu amestecurile respective s-au preparat soluții de I_2 de concentrație $9,8 \cdot 10^{-4}$ molar.

Soluțiile s-au spectrometrat în domeniul vizibil, pe un aparat Specord UV-VIS Carl Zeiss Jena, utilizând cuva de 1 cm și s-au obținut spectrele din figurile 1 și 2 [7].

Rezultate și discuții

Se observă că, pentru iodul dizolvat în acetatul de etil se obține un maxim la 465 nm. Până la o concentrație de $10 \cdot 10^{-4}$ moli I_2/L în spectru se observă și prezența picului caracteristic ionului complex I^-_3, datorat, probabil, complexului (2) al iodului cu acetatul de etil.

La concentrații mari de iod este favorizată formarea complexului (3), fenomen ce poate explica inexistența picului caracteristic al ionului I^-_3.

Pentru aceeași concentrație de iod dizolvat în amestecul cu 5% alcool etilic maximul se deplasează la 460 nm; pentru amestecurile cu 10% și 15% alcool etilic maximul se obține la 450 nm iar pentru restul de amestecuri maximul se regăsește la 445 nm, corespunzător iodului dizolvat în alcool etilic (fig. 4).

Tabelul 1
AMESTECURILE DE SOLVENȚI UTILIZATE

Nr. crt.	%, Volum solvenți		%, Molar etanol
	Etanol (96%)	Acetat de etil	
1	5	95	8,14
2	10	90	15,60
3	15	85	23,00
4	20	80	29,30
5	30	70	41,50
6	40	60	53,07
7	50	50	62,77
8	60	40	68,21
9	70	30	80,00
10	80	20	87,30
11	90	10	93,90
12	95	5	97,00
13	100	0	100,00

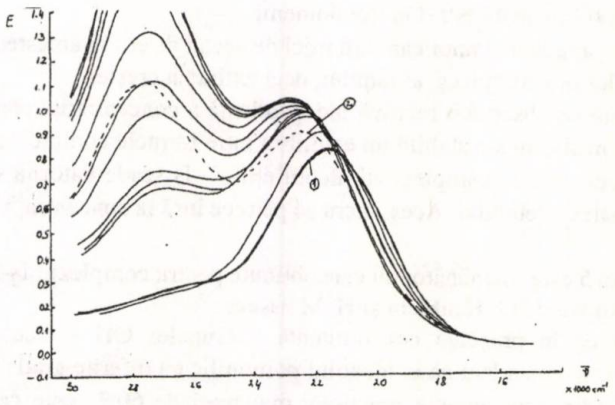


Fig. 4. Spectrele pentru iodul dizolvat în acetatul de etil (1), alcoolul etil (2) și în amestecuri de solvenți de compoziții specificate în tabelul 1

Mai mult decât atât, adăugarea unor cantități mici de alcool etilic determină creșterea extincției ca urmare a complexării alcoolului cu o parte din iodul prezent în sistem.

Complexul (3) acetat de etil-iod se poate transforma în complexul (2) acetat de etil-iod, punând în libertate iod molecular.

Urmele de apă din alcoolul etilic favorizează echilibrele:

$$I_2 + H_2O \rightleftharpoons HI + HIO$$
$$HI \rightleftharpoons H^+ + I^-$$
$$I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$$

Ionul I_3^- format complexează alcoolul etilic adăugat în sistem conform echilibrului:

$$C_2H_5\text{-}O^{\delta-}\text{-}H^{\delta+} + I_2 \longrightarrow C_2H_5O^{\delta-} \ldots H^{\delta-} \ldots I_3^- \quad (4)$$
complex roșu

Deplasarea maximului de absorbție de la 465 nm la 445 nm evidențiază o complexare preferențială a iodului cu alcoolul etilic.

Creșterea extincției probelor de iod dizolvate în amestecuri de acetat de etil-alcool etilic poate fi explicată prin coexistența complecșilor (2) și (4) în soluție.

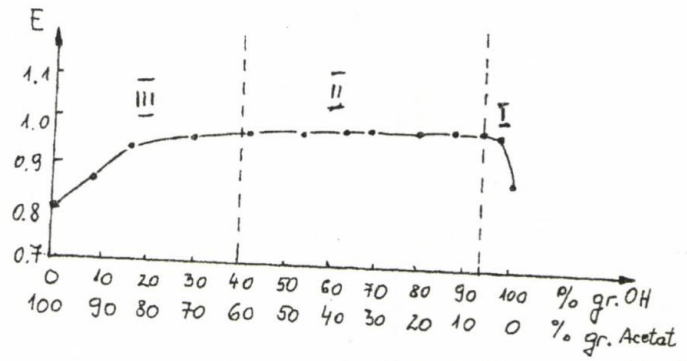


Fig. 5. Variația extincției amestecurilor de alcool etilic-acetat de etil-iod, în funcție de compoziția amestecului de solvenți

În figura 5 se evidențiază creșterea extincției soluției, odată cu creșterea numărului de grupe OH din amestec până la 40%, respectiv cu scăderea concentrației grupelor acetat până la 60%.

Se observă apoi o relativă independență a extincției în funcție de procentul de grupe OH, pentru ca la 100% OH să se obțină o scădere a extincției.

Diagrama 5 poate fi împărțită astfel în trei domenii:

domeniul I în care, adăugarea unor cantități mici de acetat de etil în amestecul de solvenți determină obținerea simultană a celor doi complecși ai iodului, deci extincția crește;

domeniul II în care se observă o relativă independență a concentrației complexului de compoziția amestecului de solvenți. În sistem s-a stabilit un echilibru între formele complexate;

domeniul III - concentrația complexului alcool etilic - I_2 scade datorită scăderii concentrației de alcool din sistem în favoarea acetatului. Acest lucru se petrece însă la concentrații de acetat de etil de peste 70%.

Graficul din figura 5 este asemănător cu cele obținute pentru complexul I_2-APV cu diferite grade de hidroliză și structur,i obținute de G. Heublein și H. Meissner.

Datorită faptului că în prezența concomitentă a grupelor OH și acetat sunt preferate pentru complexare, grupele OH, se consideră că în alcoolul polivinilic cu diferite grade de hidroliză, dat fiind că acestea sunt în general (din considerente practice), mai mari de 60%, cele care se complexează sunt preponderent grupele OH și nu exclusiv cele acetat, iar formarea a doi complecși unul roșu și altul albastru ai APV-ului cu I_2 este datorată conformației pe care complexul o poate adopta în soluție.

Aceasta este categoric influențată de distribuția bloc sau statistică a grupelor OH.

O structură bloc,favorizează, la concentrații mari de iod, obținerea unei conformații elicoidale a complexului de culoare albastră [3-9].

Concluzii

În lucrare s-a propus un mecanism de complexare a iodului cu acetatul de etil și alcoolul etilic.

Datele experimentale evidențiază o complexare simultană a iodului cu cei doi solvenți prezenți în amestec.

În soluțiile care conțin 0-40% grupe OH, extincția crește odată cu creșterea numărului acestora, fapt care dovedește o complexare simultană a celor două grupe funcționale prezente în sistem. Deplasarea maximului de absorbție a complexului acetat de etil-iod (465 nm) către 445 nm, valoare caracteristică maximului de absorbție a complexului alcool etilic-iod, evidențiază o afinitate mai mare a iodului față de grupele OH decît față de grupele acetat.

În soluțiile care conțin 40-94% grupe OH, se observă o relativă independență a extincției în funcție de compoziția amestecului de solvenți.

La soluțiile care conțin 94-100% grupe OH se observă o ușoară descreștere a extincției, datorată scăderii concentrației de grupe acetat.

Rezultatele obținute pot fi folosite la elucidarea mecanismului de complexare a polivinil alcoolului.

Bibliografie

1. HEUBLEIN, G. și MEISSNER, H., Acta Polymerica, **32**, nr. 9, 1981, p. 559
2. ZWICK, M.M., J. of Polym. Sci., **A-1**, nr. 4, 1966, p. 1642
3. FINCH, C.A., Polyvinyl Alcohol Properties and Application, Londra-New York-Sydney-Toronto, John Wiley & Sons, 1973
4. RĂILEANU, M., Rolul solvenților în reacțiile compușilor organici, Ed. Scrisul Românesc, Craiova, 1976, p. 311
5. NEGOIU, D., Tratat de chimie anorganică, II Nemetale, Ed. Tehnică, București, 1972
6. BADEA, F, Mecanisme de reacție în chimia organică, Ed. Științifică, București, 1973, p. 56, 279
7. POGANY, I. și BANCIU, M., Metode fizice în chimia organică, Ed. Științifică, București, 1972, p. 133
8. NENIȚESCU, C.D., Chimie generală, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972, p. 667
9. BRANDSCH, J., Teză de doctorat - Studii cinetice privind alcooliza acetatului de vinil; Institutul de Chimie Macromoleculară P. Poni, Iași, 1979

Intrat în redacție: 6 VI 1996

IOANA PÎRVAN
ARTIOM ZUDA
MARIA RĂDULESCU
DUMITRA LUCAN
TEODOR VIŞAN

Oxidarea şi hidrurarea aliajului Zr-2,5% Nb cuplat galvanic cu oţel inox 403 m cromat electrolitic

C.Z.: 669. 275

In the PHWR-CANDU nuclear reactor, the Zr-2,5% Nb pressure tubes are joined by flanging with the end joints made up of 403 m type stainless steel (modified). The existence of the galvanic coupling: 403 m stainless steel/Zr-2,5% Nb alloy leads to the oxidation acceleration and especially, to the Zr-2,5% Nb alloy hydrogenation. In order to reduce these phenomena, we used a coupling with chromated 403 m stainless steel.

The electrochemical experiments performed were meant at establishing the optimum chemical composition and parameters for the uniform, continuous, adherent, nontensioned, free of pores and microcraks chromium depositions on 403 m stainless steel.

The chromium pelicules were characterized by: metallographic examinations, hardness measurement, X-ray diffraction and electrochemical impedance determinations.

The corrosion tests performed by autoclaving at 310°C and 9.8 MPa, in littiated water (pH-10.5), with hydrogen addition, Zr 2.5% Nb samples galvanically coupled with chromated, 403 m stainless steel, evidentiated the reduction in the oxidation and hydrogenation of Zr-2.5% Nb alloy.

Tuburile de presiune din Zr-2,5% Nb ale unui reactor nuclear sunt expuse coroziunii datorită agentului termic (apa grea la temperatura maximă de aproximativ 315°C şi circa 10,5 MPa) care circulă prin interiorul lor şi datorită gazului izolator - CO_2 aflat la 80°C, în exteriorul lor, în spaţiul dintre acestea şi tuburile Calandria [1].

În timpul funcţionării reactorului, hidrogenul prezent în mediu (apa grea sau CO_2) poate deveni o sursă de degradare a tuburilor de presiune, deoarece condiţiile specifice de construcţie şi instalare ale acestora permit creşterea absorbţiei hidrogenului. Astfel, contactul tubului de presiune (din Zr-2,5% Nb) cu racordurile de capăt (din oţel inox 403 m) conduce la creşterea absorbţiei hidrogenului de către aliajul Zr-2,5% Nb [2, 3].

Absorbţia hidrogenului printr-un contact metalic are importante aspecte practice şi se poate explica prin faptul că atunci când un cuplu galvanic între un aliaj de zirconiu şi un aliaj de nichel sau fier este expus în apă la temperatură înaltă, aliajul de zirconiu devine anodic şi metalul de tranziţie devine catodic. Partea catodică a proceselor de oxidare are loc pe metalul de tranziţie unde protonii sunt descărcaţi şi absorbiţi. Metalul de tranziţie este permeabil la hidrogen, permiţând astfel acumularea acestuia în aliajul de zirconiu. Procesul de difuzie al hidrogenului în Zr-2,5% Nb prin contactul metalic, poate fi influenţat de o serie de factori şi anume: conductivitatea mediului, distanţa dintre diferite puncte de pe suprafaţa celor două metale şi punctul de contact, natura metalului cu care aliajul este în contact [4].

Ing. IOANA PÎRVAN, chim. ARTIOM ZUDA, chim. MARIA RĂDULESCU, ing. DUMITRA LUCAN, Institutul de Cercetări Nucleare Piteşti; prof. dr. ing. TEODOR VIŞAN, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Chimie Industrială

Pe baza unor experimente [5], a rezultat că densitatea curentului de schimb în reacția de degajare a hidrogenului este mai importantă decât permeabilitatea la hidrogen, pentru determinarea absorbției de hidrogen de către aliajele de zirconiu.

Pentru a reduce pătrunderea hidrogenului în zona îmbinărilor mandrinate, dintre tuburile de presiune din aliajul Zr-2,5% Nb cu racordurile de capăt din oțelul inox 403 m, sunt în cercetare îmbinările mandrinate cu racorduri de capăt placate cu crom. Pelicula de crom împiedică pătrunderea hidrogenului în materialul racordului și în consecință acumularea lui în tubul de presiune.

Determinări experimentale

Lucrările experimentale au urmărit:

- obținerea prin electrodepunere pe probele din oțel inox 403 m a unor pelicule de crom, uniforme, continue, aderente, netensionate, lipsite de pori și microfisuri;
- verificarea eficienței cromării asupra procesului de oxidare și, în special, de hidrurare a aliajului Zr-2,5% Nb prin teste de coroziune executate prin autoclavizare la 310°C și 9,8 MPa în apă litiată (*p*H=10,5) și adaos de hidrogen pe probe din Zr-2,5% Nb cuplate galvanic cu probe din oțel inox 403 m cromate.

Electrodepunerea cromului s-a realizat dintr-o soluție compusă din 250 g/L CrO_3 și 2,5 respectiv 2 g/L H_2SO_4 concentrat, *p*H-ul electrolitului de cromare fiind în jur de 0,7. Procesul de electrodepunere a cromului are loc în trepte după următoarea schemă:

$$Cr^{6+} \dashrightarrow Cr^{3+} \dashrightarrow Cr^{2+} \dashrightarrow Cr^{o},$$

rolul considerabil în reducerea acidului cromic (format prin dizolvarea CrO_3 în H_2O la 60°C) fiind atribuit hidrogenului atomic.

Rolul anionului SO_4^{2-} prezent în soluția de cromare este acela de a distruge pelicula pasivantă care se poate forma pe suprafața electrodului în timpul procesului de cromare.

Suprafețele electrozilor pentru cromare, sub formă de plăcuțe 20/10/3 mm cu muchiile și colțurile rotunjite au fost finisate prin polizare mecanică fină, degresare în amestec ternar de solvenți organici și imediat înainte de cromare decapate anodic în soluție de H_2SO_4, 22% vol. (concentrație 98%).

Prin electrodecapare are loc o dizolvare anodică preferiantială a fierului: suprafața electrodului îmbogățindu-se în crom și creându-se o suprafață cu asperități care favorizează creșterea stratului ce se electrodepune.

Probele din oțel inox care trebuiau cromate au constituit catozii iar anozii au fost preparați din Pb cu circa 5% Sn.

Raportul suprafețelor anod/catod a fost 2:1. Soluția de cromare a fost continuu barbotată cu argon, pentru a evita concentrarea ionilor de hidrogen în imediata apropiere a catodului, cât și pentru a obține o depunere cât mai uniformă. Nu sunt admiși în soluția de cromare compuși cu azot, deoarece depunerea cromului nu are loc.

Pentru a reduce, de asemenea, procesul de hidrurare în timpul electrodepunerii cromului s-a folosit un regim electric în impulsuri cu durata de 2 min și 9 s pauză.

Cromarea s-a executat la temperaturi cuprinse între 45 și 62°C, băile fierbinți, comparativ cu cele reci, permit obținerea unor pelicule neporoase.

S-au experimentat următoarele condiții de cromare:

1) Soluție: CrO_3-250 g/L și 2,5 g/L H_2SO_4 (98%)
T = 55°C;
i = 60 A/dm^2,
2) Soluție: CrO_3 - 250 g/L și 2,5 g/L H_2SO_4 (98%)
T = 55°C
i = 30 A/dm^2,
3) Soluție: CrO_3 250 g/L și 2 g/L H_2SO_4 (98%)
T = 45°C;
i = 25 A/dm^2 ;
4) Soluție: CrO_3 250 g/L și 2 g/L H_2SO_4 (98%)
T = 62°C;
i = 25 A/dm^2.

Imediat după cromare, fiecare electrod a fost menținut timp de circa 4 h la 130°C, pentru a îndepărta hidrogenul acumulat, eventual, în peliculă și pentru a restabili proprietățile fizice și mecanice ale oțelului care s-a cromat.

Grosimea peliculelor obținute a fost determinată gravimetric și prin examinări microscopice ale secțiunii transversale a probelor acoperite.

Duritatea peliculelor s-a determinat conform ASTM B 578-78 pe microscopul metalografic tip "NEOPHOT", iar adeziunea s-a verificat prin testul de încălzire - călire, conform ASTM B 571-79.

Uniformitatea, continuitatea și prezența fisurilor peliculelor de crom obținute au fost analizate prin microscopie metalografică.

Informații despre prezența, în special, a porilor și microfisurilor, s-au obținut și prin măsurătorile electrochimice prin metoda impedanței. Măsurătorile de impedanță în curent alternativ s-au efectuat folosind ansamblul compus dintr-un potențiostat model 273 și un generator de semnal (cu analizor de fază încorporat) model 520 S, comandate de un calculator Apple II e.

S-au efectuat măsurători de impedanță în intervalul de frecvență de la 10^{-4} Hz până la 10^{5} Hz pe probe din oțel inox 403 m cromate, într-o soluție de K_2SO_4 0,2 M la un potențial: $E = E_{cor} + 0,2$ V.

Determinările de structură și tensiuni ale peliculelor de crom s-au efectuat prin difracție de raze X, pe un difractometru DRON 2,0 cu anod de cupru.

Eficiența cromării asupra procesului de oxidare și, în principal, asupra celui de pătrundere a hidrogenului în probele de Zr-2,5% Nb s-a verificat prin teste de autoclavizare la 310°C (9,8 MPa) în apă litiată (*p*H=10,5) și suprapresiunea de hidrogen (circa 3 MPa) pe probe de Zr-2,5% Nb puse în contact cu cele din oțel inox 403 m cromate, timp de 70 de zile.

Oxizii și hidrurile formate prin autoclavizare pe probele din Zr-Nb au fost examinate prin microscopie metalografică.

Rezultate și discuții

Electrozii cromați la temperatura de 55-56°C și densitata de curent de 60 A/dm^2 în soluția de CrO_3 - 250 g/L + 2,5 g/L H_2SO_4 (98%) au prezentat un aspect strălucitor, dar nu s-au acoperit uniform (depunerea a fost mai groasă în partea de jos), iar pelicula de crom a prezentat fisuri chiar înainte de a fi tratată pentru eliminarea hidrogenului, atât pe suprafață (fig. 1a) cât și în secțiune (fig. 1b).

Micșorând densitatea de curent la 30 A/dm^2 și menținând ceilalți parametri constanți, depunerea a devenit mai uniformă, dar nu s-au eliminat fisurile, chiar pentru grosimi mai mici ale depunerii (circa 30 μm).

Electrozii cromați în soluția de CrO_3-250 g/L + 2 g/L H_2SO_4 la temperatura de 45°C și 25 A/dm^2 au prezentat un aspect lucios, ușor spre mat, relativ uniform, fără fisuri în peliculă, imediat după cromare, pentru grosimi în domeniul 30-50 μm. După tratamentul termic pentru eliminarea hidrogenului, au apărut fisuri fine pe suprafața cromată.

Formarea fisurilor este legată de formarea hidrurilor de crom instabile cu creșterea temperaturii, care se descompun spontan la crom și hidrogen liber, producând o reducere de volum de 15% (contracția de volum conducând la formarea fisurilor).

Menținând densitatea de curent constantă (25 A/dm^2), aceeași compoziție a soluției de cromare (250 g/L CrO_2 + 2 g/L H_2SO_4) și crescând temperatura la 62°C s-a constatat că depunerile obținute nu mai prezintă fisuri atât imediat după cromare (fig. 2a), cât și după tratamentul termic (fig. 2b), până la grosimi ale peliculei depuse de circa 50 μm.

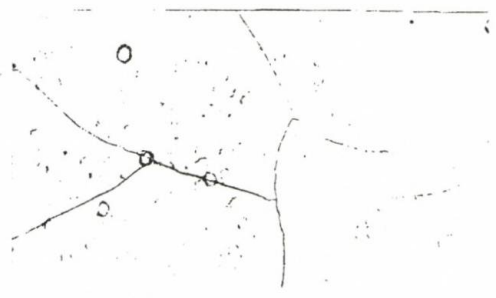


Fig. 1. Aspectul depunerii de crom obținute în soluția de CrO_3-250 g/L + 2,5 g/L H_2SO_4 la 55°C și 60 A/dm^2
a - vedere pe suprafață (x1000)

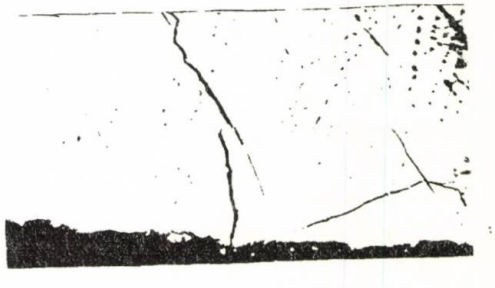


Fig. 1. Aspectul depunerii de crom obținute în soluția de CrO_3-250 g/L + 2,5 g/L H_2SO_4 la 55°C și 60 A/dm^2
b - vedere în secțiune(x1000)

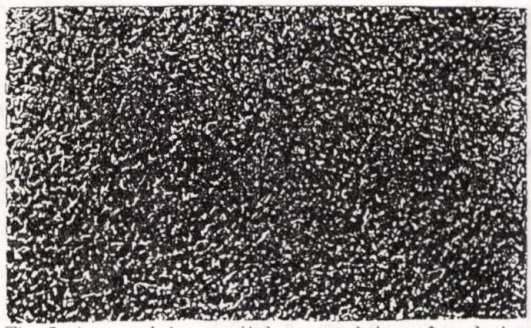


Fig. 2. Aspectul depunerii de crom obținute în soluția de CrO_3-250 g/L + 2 g/L H_2SO_4 la 62°C și 25 A/dm^2
a- vedere pe suprafață, imediat după cromare (x1000)

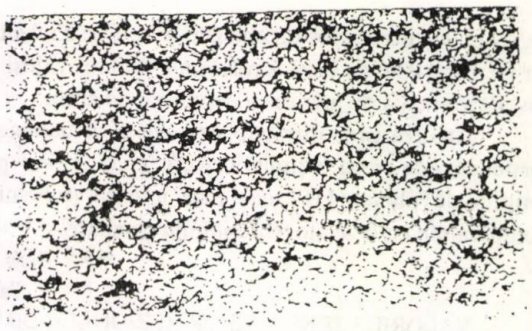


Fig. 2. Aspectul depunerii de crom obținute în soluția de CrO_3-250 g/L + 2 g/L H_2SO_4 la 62°C și 25 A/dm^2
b- vedere pe suprafață, după tratamentul de eliminare a hidrogenului (x 1000)

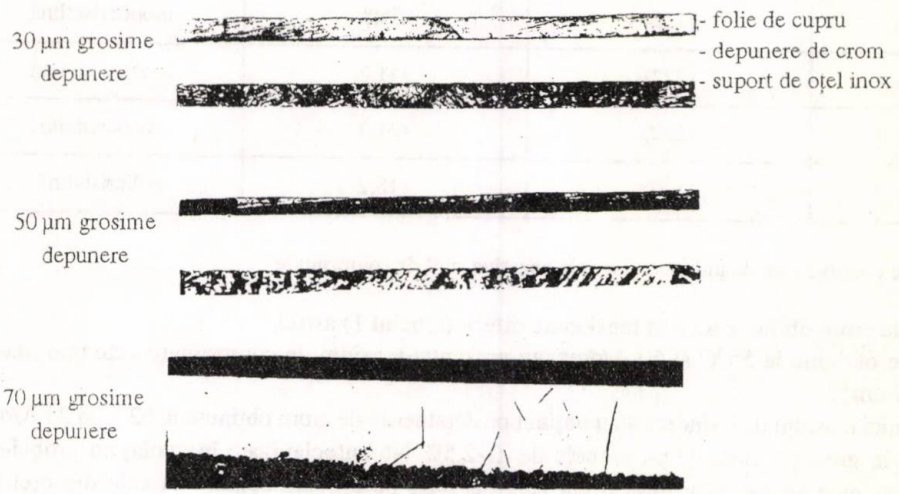


Fig. 2. Aspectul depunerii de crom obținute în soluția de CrO_3-250 g/L+ 2 g/L H_2SO_4 la 62°C și 25 A/dm^2
c- vedere în secțiune transversală (x 250)

Creșterea temperaturii este avantajoasă, deaorece hidrura de crom, care se poate forma în procesul de cromare, devine instabilă.

Depunerile, astfel obținute, sunt uniforme, cu granulație fină și cu un aspect ușor mat spre alb lăptos. Examinările microscopice în secțiune transversală au evidențiat că ele sunt aderente, continue, uniforme și fără fisuri până la grosimi de circa 70 µm (fig. 2c).

Din măsurătorile de impedanță s-a determinat că valoarea capacității pentru suprafețele cromate la 62°C și 25 A/dm^2 (condiția 4), este mult mai mică decât cea pentru suprafețele cromate la 55°C și 30 A/dm^2 (condiția 2), (respectiv 3,5 µF/cm^2 față de 9,13 µF/cm^2). Acest lucru demonstrează că suprafața de reacție este mult mai mică și cu defecte mult mai puține. Curentul de coroziune, care depinde de natura suprafețelor respective, are următoarele valori în cazurile studiate:

$$I_{cor(4)} \cong 1/57\ I_{cor(2)} \text{ unde:} \qquad I_{cor} \cong 1/R \text{ și R - rezistența depunerii}$$

Viteza de coroziune determinată de valoarea curentului de coroziune este mai mică cu cât suprafața expusă mediului este mai netedă și mai lipsită de defecte.

După testul de încălzire - călire pentru verificarea aderenței, suprafețele cromate la 62°C și 25 A/dm^2 au fost examinate prin microscopie metalografică și s-a observat că nu au apărut porțiuni cu umflături sau porțiuni unde pelicula de crom să se fi exfoliat.

Determinările de duritate Vickers executate cu o forță de apăsare de 65 gf pe probele cu depunere

de crom de diferite grosimi obținute la 62°C și 25 A/dm^2 au dat valori medii cuprinse între 940 și 1100 kgf/mm^2, iar pe materialul de bază (oțelul inox 403 m) valori cuprinse între 308 și 323 kgf/mm^2. Valoarea durității a fost dependentă de grosimea depunerii de crom.

Analiza prin difracție de raze X a depunerilor de crom a pus în evidență numai liniile Cr-α. Depunerea de crom obținută la 62°C și 25 A/dm^2 prezintă o peliculă policristalină de Cr-α netexturată cu familia de plane (110) cea mai intensă (tabelul 1) și cu intensitățile relative ale liniilor obținute, comparabile cu cele ale materialului standard.

Tabelul 1

VALORILE TENSIUNILOR REZIDUALE DE ORDINUL I ÎN PELICULELE DE CROM DEPUSE ELECTROLITIC DIN SOLUȚIA DE 250 g/L CrO_3 și 2,5 (2) g/L H_2SO_4

Condiții de cromare	Planul cristalografic	Tensiunea reziduală * kgf/mm^2	Tipul peliculei de crom
55°C: 60 A/dm^2	(222)	-56,8	monocristalină
55°C: 30 A/dm^2	(222)	+41,7	monocristalină
45°C: 25 A/dm^2	(200)	+31,3	monocristalină
62°C: 25 A/dm^2	(110)	+18,2	policristalină

*) Tensiunile pozitive sunt de întindere, iar cele negative sunt de comprimare.

Peliculele de crom obținute au fost tensionate diferit (tabelul 1) astfel:

- depunerile obținute la 55°C și 60 A/dm^2, au prezentat tensiuni de comprimare cele mai mari ca valoare (-56,8 kgf/mm^2);
- cele mai mici tensiuni de întindere s-au obținut pe depunerile de crom obținute la 62°C și 25 A/dm^2.

Câștigurile în greutate obținute pe probele de Zr-2,5% Nb autoclavizate în cuplaj cu probele din oțel inox 403 m cromate au fost mai mici decât cele obținute pe probele cuplate cu cele din oțel inox necromate și apropiate de cele obținute pe probele din Zr-2,5% Nb autoclavizate fără cuplaj (tabelul 2).

Probele din Zr-2,5% Nb testate în cuplaj cu probele din oțel inox cromate au prezentat un oxid negru, lucios, uniform și aderent, în timp ce probele autoclavizate, în cuplaj cu cele necromate au prezentat un oxid, în general, mai gros și neuniform (fig. 3).

Au existat situații în cazul probelor de Zr-2,5% Nb autoclavizate în cuplaj cu cele din oțel necromate când după 7 și 30 de zile de testare s-au obținut zone cu oxid de zirconiu alb-cafeniu, iar câștigurile în greutate înregistrate au fost mult mai mari (tabelul 2).

Tabelul 2

CÂȘTIGUL ÎN GREUTATE (mg/dm^2) AL PROBELOR DIN Zr-2,5% Nb TESTATE ÎN APĂ LITIATĂ (*p*H=10,5) ȘI SUPRAPRESIUNE DE HIDROGEN, LA 310°C ȘI 9,8 MPa

Cod probă	Condiția de testare	Câștig în greutate (mg/dm^2) în timp (zile)			
		7	30	50	70
2	Probe-Zr-2,5% Nb necuplate	0,926	11,52	13,69	16,213
8		0,938	12,04	-	-
13		0,899	10,36	15,73	17,819
1	Probe-Zr-2,5% Nb cuplate cu probe din oțel necromate	47,97	55,25	60,42	68,106
5		12,89	23,51	29,36	35,843
9		14,37	83,35	-	-
4	Probe-Zr-2,5% Nb cuplate cu probe din oțel cromate	8,11	18,285	21,75	24,114
10		8,30	19,215	-	-
11		6,682	13,981	17,19	20,256

Prin microscopie metalografică s-a evidențiat că oxidul de zirconiu alb-cafeniu obținut după 30 zile de testare este gros, neuniform (10-100 μm), necompact și cu aspect stratificat. De asemenea, se observă că acest oxid gros a fost generat dintr-un oxid inițial cu aspect nodular.

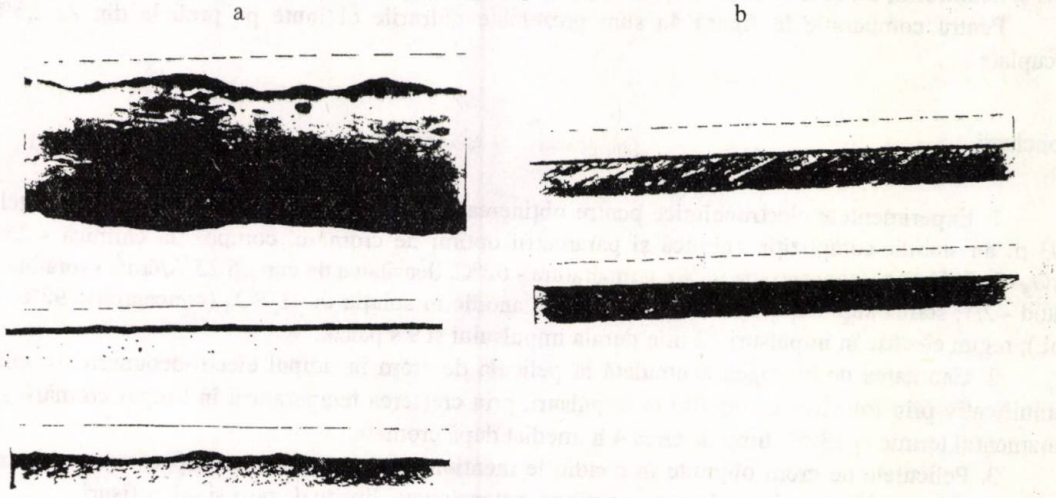


Fig. 3. Aspectul oxidului obținut pe probele din Zr-2,5% Nb cuplate cu oțel inox 403 necromat (a) și cromat (b) după 30 zile de testare la 310°C și 9,8 MPa în apă litiată (*p*H=10,5) și adaos de hidrogen (x500)

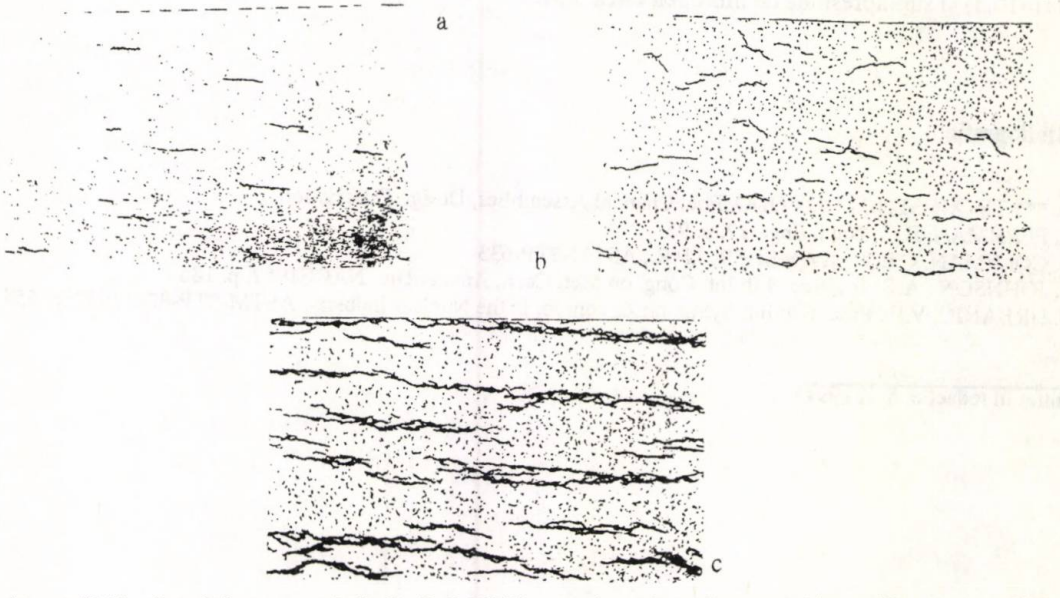


Fig. 4. Aspectul hidrurilor obținute pe probele din Zr-2,5% Nb necuplate (a), cuplate cu oțel inox 403 m cromat (b) și necromat (c) după 30 zile de testare la 310°C și 9,8 MPa în apă litiată (*p*H=10,5) și adaos de hidrogen (x200)

Faptul că pe unele din probele din Zr-2,5% Nb testate în cuplaj galvanic s-au obținut zone cu oxid gros și neuniform, se datorează, în principal, efectului de crevasă, care conduce la creșterea *p*H-ului, efect care s-a generat cu probabilitate mult mai mare pe probele din Zr-2,5% Nb cuplate cu cele din oțel inox necromate.

Efectul contactului metalurgic dintre probele de Zr-2,5% Nb și cele din oțel inox 403 m cromate este însă puternic evidențiat de fenomenul de hidrurare a probelor din Zr-2,5% Nb. Astfel, cantitatea de hidruri obținută pe probele din Zr-2,5% Nb testate în cuplaj galvanic cu probele din oțel inox 403 m necromate a fost mult mai mare - circa 480 ppm (fig. 4c) comparativ cu cea obținută pe probele din Zr-2,5% Nb cuplate cu probele cromate - circa 110 ppm (fig. 4b).

S-a observat că hidrurarea probelor din Zr-2,5% Nb testate în cuplaj cu cele din oțel necromate a fost independentă de procesul de oxidare; s-a obținut o hidrurare masivă atât în zona cu oxid alb-cafeniu gros și neuniform, cât și în zona cu oxid cenușiu închis spre negru, relativ subțire și uniform.

Pentru comparație în figura 4a sunt prezentate hidrurile obținute pe probele din Zr-2,5% Nb necuplate.

Concluzii

1. Experimentele electrochimice pentru obținerea unor pelicule de crom pe probele din oțel inox 403 m au stabilit compoziția chimică și parametrii optimi de cromare: compoziția chimică - 250 g/L CrO_3+2g/L H_2SO_4 (concentrație 98%); temperatura - 62°C; densitatea de curenți 25 A/dm^2; suprafața anod/catod - 2/1; starea suprafeței de cromat - decapată anodic în soluție de H_2SO_4 (concentrație 98% - 22% vol.); regim electric în impulsuri - 2 min durata impulsului și 9 s pauză.

2. Cantitatea de hidrogen acumulată în pelicula de crom în timpul electrodepunerii s-a micșorat semnificativ prin folosirea curentului în impulsuri, prin creșterea temperaturii în timpul cromării și prin tratamentul termic la 130°C timp de circa 4 h imediat după cromare.

3. Peliculele de crom obținute în condițiile menționate au prezentat un aspect ușor mat spre alb lăptos și au fost uniforme, fine, aderente, continue, netensionate, lipsite de pori și microfisuri.

4. Placarea cu crom a oțelului inox 403 m a condus la obținerea pe probele din Zr-2,5% Nb a unor oxizi uniformi, continui, subțiri și aderenți și, în mod special, a micșorat procesul de hidrurare în Zr-2,5% Nb (de la circa 480 ppm H_2 la circa 100 ppm H_2) după 30 zile de testare la 310°C și 9,8 MPa în apă litiată (pH=10,5) și suprapresiune de hidrogen circa 3 MPa.

Bibliografie

1. *** TS -XX-31110 - DD - OOO, Fuel Channel Assemblies, Design Description
2. PERRMAN, E.C., Nucl. Eng., **17**, p. 95
3. COLEMAN, C.E.W. și AMBLER, J.F.R., ASTM-STP-633
4. JOHNSON , A.B. Jr., Proc. 4 th Int. Cong. on Met. Corr., Amsterdam, NACE1969, p. 186
5. URBANIC, V.F., Proc. 6 th Int. Symp. on Zirconium in the Nuclear Industry, ASTM-STP-824, 1982, p. 554

Intrat în redacție: 5. II 1997

DUMITRU CEAUȘESCU
ADRIAN CHIRIAC

Intervalele de încredere ale rezultatelor în cazul determinării simultane spectrofotometrice a mai multor componenți în amestec

C.Z.: 535.243

The spectrophotometrical measurements of components of mixtures after global information and not the real and discrete values for the concentration of the components in the mixture are studied . However, based on these spectral information it is possible to determine the interval of confidence for the quantitative results using the law of propagation of errors.

This paper presents the establishment of the mathematical relations for the calculation of the concentration of a chemical component in the mixture and for the evaluation of the interval of confidence, using the method of multiple regression. The applicability of these relation was verified for a set of analytical data obtained during the spectrophotometrical analysis of an impurified toluene solution

Ansamblul de măsurători în cazul determinării simultane a componenților din amestecuri într-o singură probă , în spectrofotometrie, permite obținerea de mai multă informație decât valorile rezultatelor discrete privind concentrația componenților.

Pe baza acestui ansamblu de măsurători, utilizând legea propagării erorilor, se poate formula intervalul de încredere al rezultatelor. Lucrarea de față se încadrează în preocupările privind domeniul intervalelor de încredere (1-5).

Concentrațiile componenților se obțin după cum se știe prin utilizarea regresiei multiple (6).

Sistemul de ecuații ce se formulează este:

$$\frac{E_{(\lambda_1)}}{l} = \varepsilon_{1(\lambda_1)}c_1 + \varepsilon_{2(\lambda_1)}c_2 + \ldots \varepsilon_{n(\lambda_1)}c_n$$

$$\frac{E_{(\lambda_2)}}{l} = \varepsilon_{1(\lambda_2)}c_1 + \varepsilon_{2(\lambda_2)}c_2 + \ldots \varepsilon_{n(\lambda_2)}c_n$$

$$\frac{E_{(\lambda_n)}}{l} = \varepsilon_{1(\lambda_n)}c_1 + \varepsilon_{2(\lambda_n)}c_2 + \ldots \varepsilon_{n(\lambda_n)}c_n$$

în care:

$E(\lambda_i)$ este extincția sumei componenților la diferite lungimi de undă;

l - grosimea de strat la care se fac măsurătorile;

$\varepsilon_{i(\lambda i)}$ - coeficienții molari de extincție la diferite lungimi de undă;

c_i - concentrațiile componenților amestecului.

Suma:

$$\sum i\left[\frac{E_{(\lambda_i)}}{l} - (\varepsilon_{1(\lambda_i)}c_1 + \varepsilon_{2(\lambda_i)}c_2 + \varepsilon_{3(\lambda_i)}c_3)\right]^2$$

trebuie să aibă valoarea minimă, formulându-se ca în cazul regresiei liniare.

Prof. dr. DUMITRU CEAUȘESCU și prof. dr. ADRIAN CHIRIAC, Universitatea din Timișoara, Facultatea de Chimie- Biologie-Geografie

Ecuațiile normale sunt:

$$c_1\sum\varepsilon^2_{1(\lambda_i)} + c_2\sum\varepsilon_{1(\lambda i)}\,\varepsilon_{2(\lambda_i)} + c_3\sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}\cdot\varepsilon_{3(\lambda_i)} = \sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}\cdot\frac{E_{(\lambda_i)}}{l}$$

$$c_1\sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}\,\varepsilon_{2(\lambda_i)} + c_2\sum\varepsilon^2_{2(\lambda_i)} + c_3\sum\varepsilon_{2(\lambda_i)}\cdot\varepsilon_{3(\lambda_i)} = \sum\varepsilon_{2(\lambda_i)}\frac{E_{(\lambda_i)}}{l}$$

$$c_1\sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}\cdot\varepsilon_{3(\lambda_i)} + c_2\sum\varepsilon_{2(\lambda_i)}\cdot\varepsilon_{3(\lambda_i)} + c_3\sum\varepsilon^2_{3(\lambda_i)} = \sum\varepsilon_{3(\lambda_i)}\frac{E_{(\lambda_i)}}{l}$$

sau simplificând scrierea:

$$c_1\sum\varepsilon_1^2 + c_2\sum\varepsilon_1\varepsilon_2 + c_3\sum\varepsilon_1\varepsilon_3 = \sum\varepsilon_1\frac{E}{l}$$

$$c_1\sum\varepsilon_1\varepsilon_3 + c_2\sum\varepsilon_2^2 + c_3\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 = \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}$$

$$c_1\sum\varepsilon_1\varepsilon_3 + c_2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 + c_3\sum\varepsilon_3^2 = \sum\varepsilon_3\frac{E}{l}$$

în care ε și E variază cu λ:
De unde:

$$c_1 = \frac{\begin{matrix}\sum\varepsilon_1\frac{E}{l} & \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 & \sum\varepsilon_1\varepsilon_3\\ \sum\varepsilon_2\frac{E}{l} & \sum\varepsilon_2^2 & \sum\varepsilon_2\varepsilon_3\\ \sum\varepsilon_3\frac{E}{l} & \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 & \sum\varepsilon_3^2\end{matrix}}{\begin{matrix}\sum\varepsilon_1^2 & \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 & \sum\varepsilon_{11}\varepsilon_3\\ \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 & \sum\varepsilon_2^2 & \sum\varepsilon_1\varepsilon_3\\ \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 & \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 & \sum\varepsilon_3^2\end{matrix}}$$

Dezvoltând determinantul, numărătorul este:

$$\sum\varepsilon_1\frac{E}{l}\sum\varepsilon_2^2\varepsilon_3^2 + \sum\varepsilon_3\frac{E}{l}\sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 + \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}\sum\varepsilon_1\varepsilon_3\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 -$$

$$-\sum\varepsilon_1\frac{E}{l}\sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}\sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_3^2 - \sum\varepsilon_3\frac{E}{l}\sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2^2 =$$

$$= \sum\varepsilon_1\frac{E}{l}(\sum\varepsilon_2^2\varepsilon_3^2 - \sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_2\varepsilon_3) + \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}(\sum\varepsilon_1\varepsilon_3\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_3^2) +$$

$$+\sum\varepsilon_3\frac{E}{l}(\sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2^2)$$

Notând parantezele:

$$\sum\varepsilon_2^2\sum\varepsilon_3^2 - \sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 = A$$

$$\sum\varepsilon_1\varepsilon_3\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_3^2 = B$$

$$\sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2^2 = C$$

numărătorul devine:

$$\sum\varepsilon_1\frac{E}{l}A + \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}B + \sum\varepsilon_3\frac{E}{l}C$$

Numitorul, pe care îl notăm *D* este:

$$D = \sum\varepsilon_1^2\sum\varepsilon_2^2\sum\varepsilon_3^2 + \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_1\varepsilon_3 + \sum\varepsilon_1\varepsilon_3\sum\varepsilon_2\varepsilon_1\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 -$$

$$-\sum\varepsilon_1^2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_3\varepsilon_2 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_3^2 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_3\sum\varepsilon_2^2\sum\varepsilon_1\varepsilon_3 =$$

$$= \sum\varepsilon_1^2(\sum\varepsilon_2^2\sum\varepsilon_3^2 - \sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_3\varepsilon_2) + \sum\varepsilon_1\varepsilon_2(\sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_1\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_{_2}\varepsilon_3\sum\varepsilon_3^2) +$$

$$+\sum\varepsilon_1\varepsilon_3(\sum\varepsilon_2\varepsilon_1\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2^2) = \sum\varepsilon_1^2A + \sum\varepsilon_1\varepsilon_2B + \sum\varepsilon_1\varepsilon_3C$$

părțile din paranteze fiind identice cu cele de mai sus.

Rezultă:

$$c_1 = \frac{\sum\varepsilon_1\frac{E}{l}A + \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}B + \sum\varepsilon_3\frac{E}{l}C}{\sum\varepsilon_1^2A + \sum\varepsilon_1\varepsilon_2B + \sum\varepsilon_1\varepsilon_3C} = \frac{\sum\varepsilon_1\frac{E}{l}A + \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}B + \sum\varepsilon_3\frac{E}{l}C}{D}$$

Asemănător se obțin:

$$c_2 = \frac{\sum\varepsilon_1\frac{E}{l}A' + \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}B' + \sum\varepsilon_3\frac{E}{l}C'}{D}$$

în care:

$$A' = \sum\varepsilon_2\varepsilon_3\sum\varepsilon_1\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_3^2$$
$$B' = \sum\varepsilon_1^2\varepsilon_3^2 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_3\sum\varepsilon_1\varepsilon_3$$
$$C' = \sum\varepsilon_1\varepsilon_3\sum\varepsilon_1\varepsilon_2 - \sum\varepsilon_1^2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3$$

$$c_3 = \frac{\sum\varepsilon_{11}\frac{E}{l}A'' + \sum\varepsilon_2\frac{E}{l}B'' + \sum\varepsilon_3\frac{E}{l}C''}{D}$$

în care:

$$A'' = \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_2^2\sum\varepsilon_1\varepsilon_3$$
$$B'' = \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_1\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1^2\sum\varepsilon_2\varepsilon_3$$
$$C'' = \sum\varepsilon_1^2\sum\varepsilon_2^2 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2\sum\varepsilon_1\varepsilon_2$$

Dispersia variabilei aleatoare $\frac{E_{(\lambda_i)}}{l}$ este:

$$\frac{\sigma^2_{E_{(\lambda_i)}}}{l} = \frac{\sum\left[\frac{E_{(\lambda_i)}}{l} - (\varepsilon_{1(\lambda_i)}c_1 + \varepsilon_{2(\lambda_i)}c_2 + \varepsilon_{3(\lambda_i)}c_3)\right]^2}{N-n}$$

unde:

N este numărul de măsurători la diferite lungimi de undă λ_i;

n - numărul componenților determinați.

Concentrațiile obținute c_1, c_2, c_3 (cu caracter de medii) sunt combinări de variabile aleatoare $\frac{E_{(\lambda_1)}}{l}$, $\frac{E_{(\lambda_i)}}{l}$ ..... $\frac{E_{(\lambda_n)}}{l}$ înmulțite cu câte o constantă. Acest lucru se poate vedea ușor dacă se scriu desfășurat expresiile mărimilor c_1, c_2, c_3. De exemplu, c_1, folosind notațiile inițiale $\varepsilon_{1(\lambda i)}$, $\varepsilon_{2(\lambda i)}$, $\varepsilon_{3(\lambda i)}$, $\frac{E_{(\lambda_i)}}{l}$.

Se obțin:

$$c_1 = \left(\frac{A\varepsilon_{1(\lambda_1)} + B\varepsilon_{2(\lambda_1)} + C\varepsilon_{3(\lambda_1)}}{D}\right)\frac{E_{(\lambda_1)}}{l} + \left(\frac{A\varepsilon_{1(\lambda_2)} + B\varepsilon_{2(\lambda_2)} + C\varepsilon_{3(\lambda_2)}}{D}\right)\frac{E_{(\lambda_2)}}{l} +$$
$$+ \ldots\left(\frac{A\varepsilon_{1(\lambda_n)} + B\varepsilon_{2(\lambda_n)} + C\varepsilon_{3(\lambda_n)}}{D}\right)\frac{E_{(\lambda_n)}}{l}$$

Constantele amintite sunt parantezele din expresia lui c_1. Concentrațiile fiind combinări de variabile aleatoare înmulțite cu o singură constantă, expresia dispersiei în cazul c_1 este:

$$\sigma^2_{c_1} = \left(\frac{A\varepsilon_{1(\lambda_1)} + B\varepsilon_{2(\lambda_1)} + C\varepsilon_{3(\lambda_1)}}{D}\right)^2 \sigma^2_{\frac{E_{(\lambda_1)}}{l}} + \left(\frac{A\varepsilon_{1(\lambda_2)} + B\varepsilon_{2(\lambda_2)} + C\varepsilon_{3(\lambda_2)}}{D}\right)^2 \sigma^2_{\frac{E_{(\lambda_1)}}{l}} +$$

$$+ \ldots \left(\frac{A\varepsilon_{(\lambda_n)} + B\varepsilon_{(\lambda_n)} + C\varepsilon_{(\lambda_n)}}{D}\right)^2 \sigma^2_{\frac{E_{(\lambda_n)}}{l}}$$

Intervalul de încredere se aplică utilizând distribuția t (fiind vorba de valori medii).

Aplicație (1)

Se cere să se stabilească prin spectroscopie UV compoziția în izomeri a toluenului tehnic. S-au efectuat 6 masurători la diferite lungimi de undă. Iată rezultatele (coeficienții de extincție sunt astfel exprimați încât concentrațiile se obțin direct în procente:

$1/\lambda$, [cm^{-1}]	Coeficienți de extincție			
	Datele analizei E/l	ε_1	ε_2	ε_3
36.500	0,375	0,505	0,382	0,251
37.000	0,445	0,582	0,520	0,300
38.000	0,330	0,422	0,337	0,241
40.500	0,105	0,122	0,143	0,072
43.500	1,110	1,052	1,305	1,070
45.000	0,575	0,923	1,153	0,086
	Total:	3,606	3,840	2,057

Pe baza valorilor găsite se obțin:

$$\sum \varepsilon_1^2 = 2{,}745350 \qquad \sum \varepsilon_1\varepsilon_2 = 3{,}092289 \qquad \sum \varepsilon_1 \frac{E}{l} = 2{,}29880$$

$$\sum \varepsilon_2^2 = 3{,}582776 \qquad \sum \varepsilon_1\varepsilon_3 = 1{,}655783 \qquad \sum \varepsilon_2 \frac{E}{l} = 2{,}612400$$

$$\sum \varepsilon_3^2 = 1{,}449111 \qquad \sum \varepsilon_2\varepsilon_3 = 1{,}887188 \qquad \sum \varepsilon_3 \frac{E}{l} = 1{,}592935$$

În consecință:

$$A = \sum\varepsilon_2^2 \sum\varepsilon_3^2 - \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 = 3{,}582776 \cdot 1{,}449111 - 1{,}887188^2 =$$
$$5{,}1918401 - 3{,}5614785 = 1{,}6303616$$
$$B = \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 \sum\varepsilon_3^2 = 1{,}655783 \cdot 1{,}887188 - 3{,}092289 \cdot 1{,}449111 =$$
$$3{,}1247738 - 4{,}4810669 = -1{,}3562931$$
$$C = \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 \sum\varepsilon_3^2 = 3{,}092289 \cdot 1{,}887188 - 1{,}655783 \cdot 1{,}449111 =$$
$$5{,}8357306 - 5{,}9322995 = -0{,}0965689$$

$$A' = \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 \sum\varepsilon_3^2 = 1{,}887188 \cdot 1{,}655783 - 3{,}092289 \cdot 1{,}449111 =$$
$$3{,}1247738 - 4{,}4810700 = -1{,}3562962$$
$$B' = \sum\varepsilon_1^2 \sum\varepsilon_3^2 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 = 2{,}745350 \cdot 1{,}44911 - 1{,}655783^2 =$$
$$3{,}9783167 - 2{,}7416173 = 1{,}2366994$$
$$C' = \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 - \sum\varepsilon_1^2 \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 = 1{,}655783 \cdot 3{,}092289 - 2{,}745350 \cdot 1{,}887188 =$$
$$5{,}1201595 - 5{,}1809915 = -0{,}0608320$$

$$A'' = \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_2^2 \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 = 3{,}092298 \cdot 1{,}887188 - 3{,}582776 \cdot 1{,}655783 =$$
$$5{,}8357306 - 5{,}9322995 = -0{,}0965689$$
$$B'' = \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 \sum\varepsilon_1\varepsilon_3 - \sum\varepsilon_1^2 \sum\varepsilon_2\varepsilon_3 = 3{,}092289 \cdot 1{,}655783 - 2{,}745350 \cdot 1{,}887188 =$$
$$5{,}1201595 - 5{,}1809915 = -0{,}0608320$$
$$C'' = \sum\varepsilon_1^2 \sum\varepsilon_2^2 - \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 \sum\varepsilon_1\varepsilon_2 = 2{,}745350 \cdot 3{,}582776 - 3{,}092289^2 = 9{,}835974 -$$
$$-9{,}5622951 = 0{,}273723$$

$$D = \sum \varepsilon_1^2 A + \sum \varepsilon_1 \varepsilon_2 B + \sum \varepsilon_1 \varepsilon_3 C = 2,745350 \cdot 1,6303616 +$$
$$+3,092289 \cdot (-1,3562931) + 1,655783 \cdot (-0,0965689) = 0,121967$$

$$c_1 = \frac{\sum \varepsilon_1 \frac{E}{l} A + \sum \varepsilon_2 \frac{E}{l} B + \sum \varepsilon_3 \frac{E}{l} C}{D} = \frac{2,29880 \cdot 1,655783 +}{0,121967}$$
$$\frac{+2,612400 \cdot (-1,3562931) + 1,592935 \cdot (-0,0965689)}{0,121967} = \frac{0,0509977}{0,121967} = 0,418$$

$$c_2 = \frac{\sum \varepsilon_1 \frac{E}{l} A' + \sum \varepsilon_2 \frac{E}{l} B' + \sum \varepsilon_3 \frac{E}{l} C'}{D} = \frac{2,29880 \cdot (-1,3562862) +}{0,121967}$$
$$\frac{+2,612400 \cdot 1,2366994 + 1,592935 \cdot (-0,0608320)}{0,121967} = \frac{0,0160214}{0,121967} = 0,1314$$

$$c_3 = \frac{\sum \varepsilon_1 \frac{E}{l} A'' + \sum \varepsilon_2 \frac{E}{l} B'' + \sum \varepsilon_3 \frac{E}{l} C''}{D} = \frac{2,29880 \cdot (-0,0965689) +}{0,121967}$$
$$\frac{+2,612400 \cdot (-0,0608320) + 1,592935 \cdot 0,273723}{0,121967} = \frac{0,0551051}{0,121967} = 0,4518$$

Calculul $\sigma^2_{E/l}$

$\frac{E_{(\lambda)}}{l}$	$\varepsilon_{1(\lambda)} c_1$	$\varepsilon_{2(\lambda)} c_2$	$\varepsilon_{3(\lambda)} c_3$	$\left[\frac{E_{(\lambda)}}{l} - (\varepsilon_{1(\lambda)} c_1 + \varepsilon_{2(\lambda)} c_2 + \varepsilon_{3(\lambda)} c_3)\right]^2$
0,375	0,21109	0,0502	0,11345	$(0,375-0,37474)^2=(2,6 \cdot 10^{-4})^2=6,8 \cdot 10^{-8}$
0,445	0,24328	0,0685	0,13560	$(0,445-0,44738)^2=(23,8 \cdot 10^{-4})^2=566,4 \cdot 10^{-8}$
0,330	0,17640	0,0443	0,10893	$(0,330-0,32963)^2=(3,7 \cdot 10^{-4})^2=13,7 \cdot 10^{-8}$
0,105	0,05090	0,0188	0,03254	$(0,105-0,10224)^2=(27,6 \cdot 10^{-4})^2=761 \cdot 10^{-8}$
1,110	0,43974	0,1715	0,50014	$(1,110-1,11104)^2=(10,4 \cdot 10^{-4})^2=108 \cdot 10^{-8}$
0,575	0,38581	0,1515	0,03887	$(0,575-0,57618)^2=(4,2 \cdot 10^{-4})^2=18 \cdot 10^{-8}$

Total: $1474,7 \cdot 10^{-8}$

$$\sigma^2_{\frac{E}{l}} = \frac{\sum \left[\frac{E_{(\lambda_i)}}{l} - (\varepsilon_{1(\lambda_i)} c_1 + \varepsilon_{2(\lambda_i)} c_2 + \varepsilon_{3(\lambda_i)} c_3\right]^2}{N-n} = \frac{1474,7 \cdot 10^{-8}}{6-3} = 492 \cdot 10^{-8};$$

$$\sigma_{\frac{E}{l}} = 22,2 \cdot 10^{-4}$$

• ***Calculul*** σ^2_c

$$\sigma^2_{c_1} = \left(\frac{A\varepsilon_{1(\lambda_1)} + B\varepsilon_{2(\lambda_1)} + C\varepsilon_{3(\lambda_1)}}{D}\right)\sigma^2_{\frac{E}{l}} + \ldots \left(\frac{A\varepsilon_{1(\lambda_n)} + B\varepsilon_{2(\lambda_n)} + C\varepsilon_{3(\lambda_n)}}{D}\right)^2 \sigma^2_{\frac{E}{l}}$$

$$\sigma^2_{c_1} = \left[\sum \left(\frac{A\varepsilon_{1(\lambda_i)} + B\varepsilon_{2(\lambda_i)} + C\varepsilon_{3(\lambda_i)}}{D}\right)\right]^2 \sigma^2_{\frac{E}{l}} = \left(\frac{\sum \varepsilon_{1(\lambda_i)} A + \sum \varepsilon_{2(\lambda_i)} B + \sum \varepsilon_{3(\lambda_i)} C}{D}\right)^2 \sigma^2_{\frac{E}{l}}$$

$$\sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}A = 3{,}606 \cdot 1{,}6303616 = 5{,}8908192$$
$$\sum\varepsilon_{2(\lambda_i)}B = 3{,}840 \cdot (-1{,}3562931) = -5{,}2081655$$
$$\sum\varepsilon_{3(\lambda_i)}C = 2{,}057 \cdot (-0{,}0965689) = -0{,}198642$$
$$0{,}4840115$$

$$\left(\frac{\sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}A + \sum\varepsilon_{2(\lambda_i)}B + \sum\varepsilon_{3(\lambda_i)}C}{D}\right)^2 = \left(\frac{0{,}480115}{0{,}121967}\right)^2 = 15{,}74$$

$$\sigma^2_{c_1} = 15{,}74 \cdot 492 \cdot 10^{-8} = 0{,}7744 \cdot 10^{-4}; \sigma_{c_1} = \sqrt{0{,}7744 \cdot 10^{-4}} = 0{,}88 \cdot 10^{-2}$$

Intervalul de încredere pentru t (95%, ν=3) = 3,182

$$\Delta c_1 = 0{,}418 \pm 3{,}182 \cdot 0{,}0088 = 0{,}418 \pm 0{,}028$$

$$\sigma^2_{c_2} = \left(\frac{\sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}A' + \sum\varepsilon_{2(\lambda_i)}B' + \sum'\varepsilon_{3(\lambda_i)}C'}{D}\right)^2 \sigma^2_{\frac{E}{I}}$$

$$\sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}A' = 3{,}606(-1{,}3562962) = -4{,}890804$$
$$\sum\varepsilon_{2(\lambda_i)}B' = 3{,}840 \cdot 1{,}2366994 = 4{,}748956$$
$$\sum\varepsilon_{3(\lambda_i)}C' = 2{,}057(-0{,}0608320) = -0{,}1251314$$
$$-0{,}2670698$$

$$\left(\frac{-0{,}26707}{0{,}121967}\right)^2 = 4{,}8$$

$$\sigma^2_{c_2} = 4{,}8 \cdot 492 \cdot 10^{-8} = 0{,}2362 \cdot 10^{-4}; \sigma_{c_2} = \sqrt{0{,}2362 \cdot 10^{-4}} = 0{,}49 \cdot 10^{-2}$$

$$\Delta c_2 = 0{,}1314 \pm 3{,}182 \cdot 0{,}0049 = 0{,}1314 \pm 0{,}016$$

$$\sum\varepsilon_{1(\lambda_i)}A'' = 3{,}06(-0{,}0965689) = -0{,}2955008$$
$$\sum\varepsilon_{2(\lambda_i)}B'' = 3{,}84(-0{,}0608320) = -0{,}2335948$$
$$\sum\varepsilon_{3(\lambda_i)}C'' = 2{,}057 \cdot 0{,}273723 = 0{,}5630482$$
$$0{,}0339526$$

$$\left(\frac{0{,}0339526}{0{,}121967}\right)^2 = 0{,}08$$

$$\sigma_{c_3} = 0{,}08 \cdot 492 \cdot 10^{-8} \cdot 39{,}4 \cdot 10^{-8}; \sqrt{39{,}4 \cdot 10^{-8}} = 6{,}3 \cdot 10^{-4}$$

$$\Delta c_3 = 0{,}4518 \pm 3{,}182 \cdot 0{,}0006 = 0{,}4518 \pm 0{,}002$$

Concluzii

Amestecul este format din:; ortotoluen: 41,8% ±2,8%; metatoluen: 13,1%±1,6%; paratoluen: 45,2%±0,2%

Bibliografie

1. CEAUȘESCU, D., ELIU, V.-CEAUȘESCU, Zeitschrift für Analytische Chemie, **282**, 1976, p. 45
2. CEAUȘESCU, D., ELIU, V. -CEAUȘESCU, Rev. Roum. Chim., **22**, nr. 4, 1977, p. 563
3. ELIU. V.-CEAUȘESCU, D. CEAUȘESCU, Zeitschrift für Analytische Chemie, **291**, 1978, p. 42
4. CEAUȘESCU, D., ELIU, V.-CEAUȘESCU, MARIANA ELIU-CEAUȘESCU, Zeitschrift für Analytische Chemie, **319**, 1984, p. 78
5. CEAUȘESCU, D. Analale Universității Timișoara, Seria Chimie, 1993, în curs de tipărire
6. CEAUȘESCU,D., Utilizarea Statisticii Matematice în Chimia Analitică, Ed. Tehnică,, București, 1982, p. 244

Inatrat în redacție: 8 XI 1995

VALERICĂ DUMITRESCU
ALINA AVRAMESCU
MARIA AVRAMESCU

Determinarea potențiometrică a plumbului din vinuri

C.Z.: 545.37

The lead ion is determined in wines by the direct potentiometric method, using a lead - selective electrode.
The best conditions for the lead determination and the interferences from different ions, which are also present in wines, are studied.

Plumbul este un metal prezent în vinuri în cantități de ordinul 20-250 μg/L. Limita maximă admisibilă pentru acest metal toxic în vin este de 300 μg/L, conform legislației românești în vigoare [1].

Metodele standardizate de determinare a plumbului din vinuri sunt metode de absorbție atomică [2-12] și metode spectrometrice de absorbție moleculară în domeniul vizibil [12]. În cadrul spectrometriei de absorbție moleculară este recomandată metoda de determinare spectrometrică a plumbului cu ditizonă [12].

Metodele de absorbție atomică sunt indicate în caz de litigiu și oferă rezultate precise, rapide și de o mare acuratețe.

Aparatura cerută de spectrometria de absorbție atomică nu este întotdeauna la îndemâna laboratoarelor de analiză.

Ca o alternativă pentru astfel de situații este propusă o metodă potențiometrică de determinare a plumbului din vinuri folosind electrozi ion-selectivi [13].

Aparatură și reactivi

În determinările potențiometrice s-a folosit o celulă electrochimică conținând ca electrod indicator un electrod plumb-selectiv de tip ORION model 94-82. Drept electrod de referință s-a folosit un electrod de calomel saturat sau un electrod cu dublă joncțiune tip ORION 90-02 conectat împreună cu electrodul ion-selectiv la un aparat ion-analizor ORION 901.

În toate experimentele s-a utilizat aparatură din sticlă și un agitator magnetic.

Recipientele pentru păstrarea probelor și pentru determinări din soluții diluate au fost din plastic.

Reactivii folosiți sunt:

Azotat de plumb, azotat de potasiu, azotat de fier, azotat de cupru, fosfat monosodic, clorură de calciu, clorură de magneziu, oxină, acid citric, acid tartric, zaharoză, glicerol, alcool etilic absolut, alcool metilic absolut, cloroform, formaldehidă.

Toți reactivii utilizați sunt de puritate analitică recunoscută.

Rezultate și discuții

Calibrarea electrodului plumb-selectiv

Calibrarea electrodului plumb-selectiv și determinarea caracteristicilor sale s-au realizat prin metoda curbei de calibrare la tărie ionică constantă.

Soluțiile cu concentrații diferite în plumb au fost preparate prin pipetarea, în baloane cotate de 50 mL, a diferitelor volume de $Pb(NO_3)_2$ 10^{-1} M sau 10^{-3} M peste care s-au adăugat 2 mL KNO_3 2M și apă distilată.

Prof. dr. VALERICĂ DUMITRESCU, chim. ALINA AVRAMESCU, Universitatea București, Facultatea de Chimie, chim. MARIA AVRAMESCU, Institutul de Cercetări pentru Viticultură și Vinificație Valea Călugărească

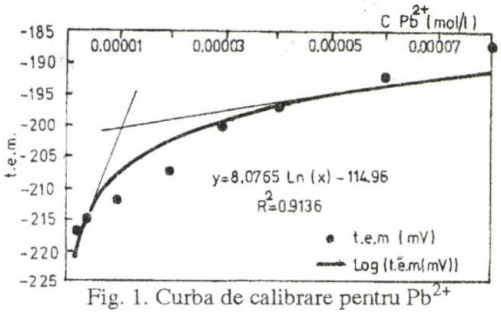


Fig. 1. Curba de calibrare pentru Pb^{2+}

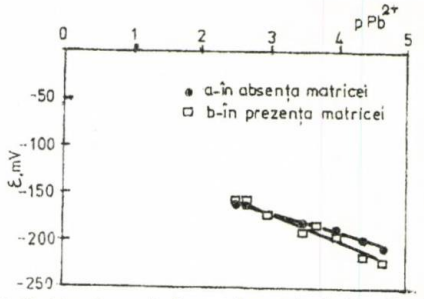


Fig. 2. Evidențierea influenței matricei vinurilor în răspunsul E.I.S.

Din datele obținute, ilustrate în figura 1, rezultă că electrodul utilizat are limita de detecție $2x10^{-5}$ M și sensibilitatea 0,0195 V în medii total apoase.

În medii parțial apoase sensibilitatea determinărilor crește apreciabil [13, 14].

Influența matricei asupra răspunsului E.I.S.

Prin matrice în cazul electrodului utilizat se înțelege compoziția naturală a vinului. Această compoziție se poate realiza sintetic în ceea ce privește compușii majoritari [15].

Determinările s-au făcut în paralel în prezența soluției sintetice la concentrații diferite de plumb (*a*) și în absența soluției sintetice (*b*) pe același domeniu de concentrații variabile de plumb ($2x10^{-5}$ M-$3x10^{-3}$M).

Din reprezentarea grafică a rezultatelor obținute (fig. 2) se constată că cele două drepte obținute au pante diferite. Acest fapt atestă influența exercitată de matricea vinului asupra răspunsului electrodului plumb-selectiv. Pentru determinarea plumbului din vin probele trebuie să fie mineralizate și reluate în apă distilată [12, 16].

În acest mod se elimină efectul matricei asupra semnalului electrodului, cu excepția perturbărilor datorate câtorva ioni metalici prezenți în vin.

Studiul interferențelor ionilor Cu^{2+} și Fe^{3+}

Ionii Cu^{2+} și Fe^{3+} sunt singurii cationi metalici prezenți în vin care pot să interfere în determinările potențiometrice ale ionului Pb^{2+}. Produsele lor de solubilitate sunt: $K_{CuS} = 8,5x10^{-45}$, $K_{Fe2S3=}1x10^{-33}$ și $K_{PbS}=3,4x10^{-28}$ la 18°C.

Estimarea cantitativă a perturbării în răspunsul electrodului generată de acești ioni s-a realizat prin măsurarea constantelor de selectivitate, conform ecuației lui Nicholski:

$$E = E^{o} + \frac{RT}{nF} ln\,(a_{ij} + K_{i/j} a_j^{i/j} + K_{i/k} a_k^{i/k} + \cdots\cdots)$$

S-a folosit metoda soluțiilor mixte, metodă recomandată de IUPAC pentru determinarea constantelor de selectivitate [13].

În acest scop s-au înregistrat potențialele pentru o serie de soluții având aceeași concentrație în Pb^{2+} dar concentrații diferite, crescătoare, în cation interferent (Cu^{2+}, respectiv, Fe^{3+}).

Se trasează graficul $\varepsilon = f\,(pMe^{z+})$. Din intersecția celor două asimptote se determină concentrația molară limită a ionului interferent ($c_{mMe}{}^{z+}$).

Constanta potențiometrică de selectivitate se calculează cu formula:

$$K_{Me}^{z+} \cdot Pb^{2+} = \frac{c_m Me^{z+}}{c_{Pb^{2+}}}$$

Rezultatele determinărilor sunt prezentate în figurile 3 și 4, iar constantele de selectivitate rezultate din calcul sunt: $K_{Fe3+,\,Pb2+} = 26,24$ și $K_{Cu2+,\,Pb2+} = 1,04$.

Valorile mari ale constantelor de selectivitate pentru fier și cupru confirmă interferența acestor ioni în determinări.

Pentru determinarea plumbului din vinuri prin metoda potențiometrică folosind E.I.S se impune eliminarea perturbărilor datorate ionilor de fier și cupru [13, 14, 17]. În acest scop s-a folosit metoda extracției cu solvenți. Ca extractant s-a folosit o soluție de oxină dizolvată în cloroform.

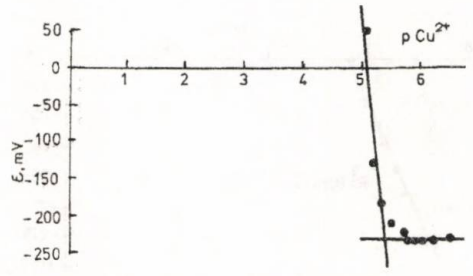


Fig. 3. Stabilirea concentrației molare limită a ionului Cu^{2+} la determinarea Pb^{2+} cu EIS

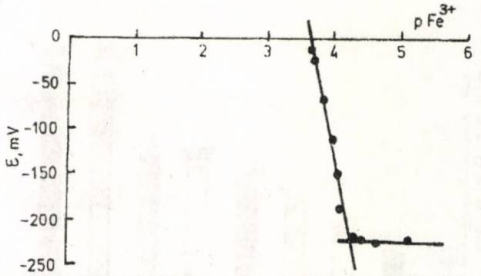


Fig. 4. Stabilirea concentrației molare limită a ionului Fe^{3+} la determinarea Pb^{2+} cu E.I.S

Separarea prin extracție a ionilor cupru și fier din vin

Separarea ionilor de cupru și fier din probă s-a făcut prin metoda extracției cu solvenți. Ca reactiv de extracție s-a folosit oxina, iar ca solvent cloroformul. S-a studiat influența *p*H-ului asupra randamentului de extracție.

Pentru aceasta, în pâlnii de separare de 100 mL s-au adăugat soluții ce conțin 6 mgFe^{3+}/L și 1 mg Cu^{2+}/L, soluții tampon cu *p*H variabil și 10 mL soluție cloroformică de oxină 0,1 M. Pâlniile de separare au fost agitate timp de două min, apoi fazele au fost separate prin centrifugare.

Cantitățile de cupru și fier s-au determinat atât înainte, cât și după extracție. Cuprul a fost determinat prin spectrometrie de absorbție atomică cu atomizare electrotermică [15]. Fierul s-a determinat prin metoda cu tiocianat [16] a cărei sensibilitate este de 0,5 mg/L.

În figura 5 este reprezentată influența *p*H-ului asupra randamentului de extracție a cuprului. *p*H-ul optim de extracție pentru cupru este 4,6.

La acest *p*H randametele de extracție ale fierului pentru 3 probe studiate au fost mai mari de 90%, așa cum se observă din tabelul 1.

Determinarea conținutului de plumb din vinuri folosind E.I.S.

Într-un pahar Berzelius de 250 mL s-au pus 50 mL apă distilată, 50 mL soluție metanol-formaldehidă (3 picături formaldehidă 37% la 1000 mL CH_3OH) și 1 mL KNO_3.

Soluția de metanol-formaldehidă are rolul de a scădea solubilitatea PbS și de a întârzia oxidarea membranei [16].

Amestecul de solvenți (50% CH_3OH și 50% H_2O) se folosește atât pentru curba de calibrare cât și pentru determinarea propriu-zisă. Soluția de KNO_3 se utilizează în scopul menținerii unei tării ionice constante a soluțiilor de analizat.

Electrodul plumb-selectiv și electrodul de referință cu dublă joncțiune se imersează în această soluție și se conectează la aparatul ion-analizor.

Se adaugă sub agitare diferite volume de soluție cu concentrația de 10 mg Pb^{2+}/L.

După stabilirea echilibrului în celulă se înregistrează modificarea de potențial rezultată după adăugarea soluției de plumb. Se reprezintă grafic variația potențialului față de logaritmul concentrației concrete pentru diluția cu metanol (fig. 6).

Pentru a determina cantitatea de plumb dintr-o probă necunoscută se iau 100 mL de vin. Proba este mineralizată pe cale uscată STAS [16] iar cenușa obținută este tratată cu HNO_3 10%. Soluția obținută este trecută cantitativ într-un balon cotat de 50 mL. Balonul cotat se aduce cantitativ la semn cu soluție tampon acid acetic-acetat cu *p*H=4,6.

Proba de vin a fost astfel concentrată de 2 ori.

Soluția obținută a fost trecută cantitativ într-o pâlnie de separare și s-a procedat la extracția cuprului și fierului cu oxină după modul de lucru descris anterior.

Tabelul 1

EFICIENȚA SEPARĂRII FIERULUI DE PLUMB LA *p*H=4,6

Nr. crt.	Proba	Conținut de Fe mg/L		Randamentul separării (%)
		înaintea extracției	după extracție	
1	Riesling	6,5	<0,5	>92,3
2	Pinot Noir	7	<0,5	>92,85
3	Soluție sintetică	6	<0,5	>91,66

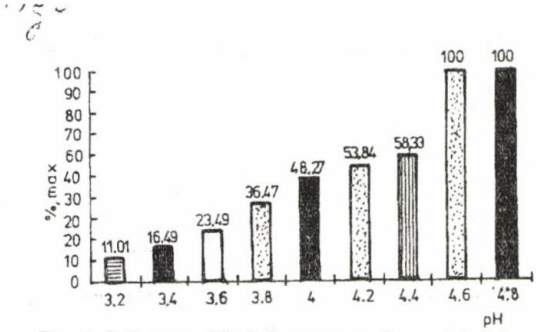


Fig. 5. Influența *p*H-ului asupra randamentului de extracție a cuprului

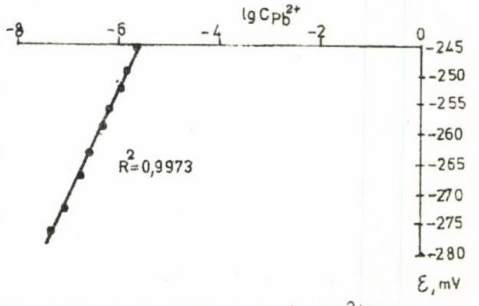


Fig. 6. Curba de calibrare pentru Pb^{2+} în amestec $CH_3OH:H_2O$=50:50 (vol/vol)

Tabelul 2

REZULTATELE DETERMINĂRILOR DE PLUMB DIN PROBE DE VIN FOLOSIND E.I.S.

Proba	ε, mV	c, mg/L
Fetească Regală	-269,3	0,027
Pinot Noir	-257	0,127
Vin alb	-271,1	0,022*
Riesling	-270,5	0,024
Pinot Noir	-255	0,163

* 0,036 mg Pb^{2+}/L determinat prin AAS

Faza apoasă separată prin centrifugare s-a transferat într-un pahar Berzelius de 250 mL împreună cu 50 mL metanol-formaldehidă și 1 mL KNO_3.

S-a măsurat potențialul în această soluție. Concentrația de plumb din probă s-a determinat în final prin interpolare pe dreapta de calibrare din figura 6.

Toate determinările potențiometrice s-au făcut la temperatura constantă.

Rezultatele obținute pentru 5 probe de vin sunt reunite în tabelul 2.

Concluzii

- Lucrarea propune o metodă potențiometrică de determinare a plumbului din vinuri folosind E.I.S.;
- Ionii interferenți Cu^{2+} și Fe^{3+} sunt eliminați prin metoda extracției cu solvenți;
- Prin această metodă se determină plumbul din vinuri cu rezultate bune. Metoda constituie o alternativă la spectrometria de absorbție atomică pentru determinarea plumbului.

Bibliografie

1. *** Ordinul MS 611/1995
2. DANILATOS, M.N., Feuilles Vertes OIVV, 1975, p. 564
3. AMATI, A. și RASTELLI, R., Feuilles Vertes OIVV 1975, p. 395, 559
4. VANLAETHEM-MEURIE, V. și GERARD, P., Feuilles Vertes OIVV 1982, p. 759, 1078
5. MEDINA, B. și SUDRAUD, P., Feuilles Vertes OIVV 1979, p. 695, 812
6. JUNGE, CH. și HALLER, H.E., Feuilles Vertes OIVV 1976, p. 497, 597
7. TEISSEDRE, P.I., BRUN, S. și MEDINA, B., Feuilles Vertes OIVV 1992,p. 928, 1997
8. PORTALA, F., Feuilles Vertes OIVV 1991, p. 1900, 1869
9. VIDAL, J.P. și CANTAGREL, R., Actualites oenologiques, 1989
10. *** Requeil des méthodes d'analyse des vins, 1990, p. 233
11. BUXADERAS, S., Groupe d'éxperts Nutrition et sante, Feuilles bleu 1993, p. 4, 2070
12. *** SR 6182-5, 1994
13. ORION, Lead electrode model 94-02. Instruction sheet
14. DRACHEVA, L.V., BELYAVSKAYA, T.,A., RADCHENKO, A.F. și BEZVERKHAYA, V., V, Git. Sanit., **4**, p. 39
15. TEISSEDRE, P.L., CABANIS, M.T. Feuilles Vertes OIVV 1992, p. 930, 1990
16. *** STAS, 6182/10-1989
17. ORION, Double juntion reference electrode model 90-92, Instrumentation sheet

Intrat în redacție: 19 VI 1997

CONSTANTIN DAN TACĂ

Puterea necesară amestecării în recipiente sferice

C.Z.: 66.063

This paper established, theoretically, the calculation relationship for the power number in case of full spherical receivers. The experimental research evidentiated a good agreement between the theoretical and experimental results, thus validating the adopted mathematical model.
The comparison between the results we have got for spherical receiver, and those published in the specialized literature for cylindrical receivers, has shown the energetic superiority of the spherical ones.

Problema curgerii lichidelor în recipiente cilindrice dotate cu dispozitive de amestecare a constituit subiectul a numeroase studii teoretice şi experimentale. Până în prezent, însă, s-a dat o foarte mică atenţie studierii puterii necesare amestecării şi circulaţiei fluidelor în recipiente închise, pline complet.

În acest context trebuie menţionate lucrările lui Medek şi Foŕt [1,2] care au studiat experimental distribuţia presiunii dinamice axiale de-a lungul capacului unui recipient cilindric plin, urmărind determinarea distribuţiei radiale a componentei tangenţiale a vitezei medii în lichidul agitat, în regim turbulent de curgere. De asemenea, Ondruj [3] a măsurat puterea necesară amestecării pentru diferite tipuri de amestecătoare în recipiente cilindrice pline, în regim turbulent de curgere.

Scopul acestei lucrări este acela de a extinde cunoştinţele teoretice şi practice cu privire la procesul de amestecare şi asupra recipientelor sferice pline.

Consideraţii teoretice

Abordarea teoretică are în vedere determinarea relaţiei dintre puterea necesară amestecării şi componenta tangenţială a vitezei medii pentru un recipient sferic complet umplut, fără şicane, care lucrează în regim turbulent.

Se consideră că lichidul este newtonian, cu vâscozitate mică, iar amestecătorul este rapid, amplasat în axa de simetrie a recipientului.

Pentru descrierea curgerii lichidului în acest sistem, se acceptă valabilitatea următoarelor ipoteze simplificatoare: curgerea lichidului amestecat este axial simetrică, unidimensională, cvasistaţionară şi se situează în domeniul complet turbulent; puterea necesară amestecării este disipată în stratul limită de la peretele recipientului; comportarea lichidului este în concordanţă cu teoria vârtejurilor combinate a lui Rankin, adică, în timpul funcţionării dispozitivului de amestecare, în recipient apar două regiuni distincte: o parte interioară cu viteza unghiulară constantă (vârtejul forţat) şi o parte exterioară cu viteza unghiulară descrescătoare a lichidului, odată cu creşterea razei (vârtejul liber).

În scopul simplificării calculelor se aproximează forma sferică printr-un înveliş cilindric cu diametrul D şi înălţimea d, prevăzut cu două capace tronconice (fig. 1). Dimensiunile sunt alese în aşa fel încât suprafeţele celor două corpuri să fie echivalente (d=0,33 D).

Dr. ing. CONSTANTIN DAN TACĂ, Universitatea Politehnica Bucureşti, Facultatea de Inginerie Mecanică

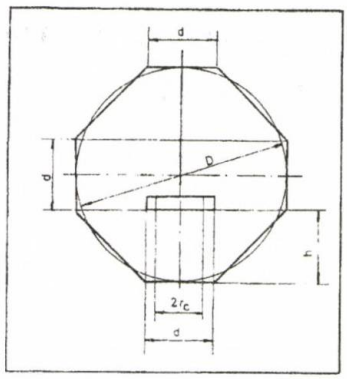


Fig. 1. Parametrii geometrici ai recipientului sferic și ai recipientului echivalent

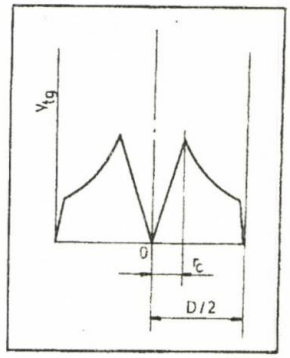


Fig. 2. Distribuția vitezei tangențiale într-un recipient cu amestecător, fără șicane [5]

Considerând valabile ipotezele menționate, puterea necesară amestecării este o sumă a puterilor disipate în contact cu peretele cilindric al recipientului, N_1, în contact cu capacele plane, N_2 și în contact cu pereții tronconici, N_3:

$$N = N_1 + 2N_2 + 2N_3 \tag{1}$$

Puterea disipată la peretele cilindric al recipientului este produsul dintre componenta tangențială a vitezei medii și forța de forfecare la perete [2]:

$$N_1 = \bar{v}_{tg,1} \cdot F_{f,1} \tag{2}$$

unde:

$$F_{f,1} = A_1 \cdot \tau_{f,1} \tag{3}$$

și

$$A_1 = \pi \cdot D \cdot d \tag{4}$$

Tensiunea de forfecare la peretele recipientului poate fi calculată, conform conceptului stratului limită turbulent, cu relația [4]:

$$\tau_{f,1} = K \cdot Re_L^{-1/5} \cdot \bar{v}^2_{tg,1} \cdot \rho, \qquad \text{pentru } r = D/2 \tag{5}$$

unde numărul Reynolds pentru curgerea în lungul peretelui se calculează cu relația:

$$Re_L = \bar{v}_{tg,1} \cdot L \cdot \rho/\mu \tag{6}$$

iar lungimea caracteristică este $L = \pi \cdot D$.

Câmpul vitezelor medii într-un recipient cu amestecător (fig. 2) poate fi exprimat prin următoarele ecuații [5]:

$$v_{tg}(r) = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot r, \quad r \in [0; r_c]; \tag{7}$$

$$v_{tg}(r) = 2 \cdot \pi \cdot n \cdot r_c \, (r / r_c)^{-1}, \quad r \in [r_c; D/2]. \tag{8}$$

Pe când în cilindrul interior al lichidului agitat profilul radial al componentei tangențiale a vitezei medii a lichidului este liniar, în cilindrul exterior al lichidului ($r \geq r_c$) acest profil prezintă o formă hiperbolică, cu excepția vecinătății foarte apropiate a peretelui recipientului ($r = D/2$).

În relațiile anterioare r_c reprezintă raza vârtejului forțat

$$r_c = k(d/2), \tag{9}$$

iar K și k sunt constante care depind de tipul amestecătorului:

k = 0,817 și K = 0,502 pentru amestecătorul turbină disc;
k = 0,675 și K = 0,427 pentru amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45°C [1].

Când se introduc toate variabilele în ecuația (2) se obține puterea disipată la peretele cilindric al recipientului:

$$N_1 = K \cdot \pi^{3,6}(d/D)^2 \cdot k^{5,6} \cdot Re^{-1/5}(\rho \cdot n^3 \cdot d^5), \quad (10)$$

iar numărul de putere:

$$N_{p1} = K \cdot \pi^{3,6}(d/D)^2 \cdot k^{5,6} \cdot Re^{-1/5} \quad (11)$$

Puterea disipată în partea plană a învelișului poate fi exprimată sub forma:

$$N_2 = \int_0^{r_c} \tau_{f,2} \cdot \bar{v}_{tg,2} \cdot dA + \int_{r_c}^{d/2} (\tau_{f,2})' \cdot (\bar{v}_{tg,2})' \cdot dA \quad (12)$$

Dacă se ține cont de ecuațiile (3) - (6), după integrare se obține:

$$N_{p,2} = 0,1 \cdot K \cdot Re^{-1/5} \cdot \pi^{3,6} \cdot k^{4,6} + 0,16 \cdot K \cdot Re^{-1/5} \cdot \pi^{3,6} \cdot k^{5,6} \quad (13)$$

Pentru calculul puterii disipate în zona tronconică a învelișului se folosește expresia:

$$N_3 = \int_{d/2}^{D/2} \tau_{f,3} \cdot \bar{v}_{tg,3} \cdot dA_3 \quad (14)$$

din care, în final se obține:

$$N_{p,3} = 1,27 \cdot K \cdot Re^{-1/5} \cdot \pi^{3,6} \cdot k^{5,6}(d/D) \quad (15)$$

Având în vedere ecuația (1) numărul de putere al amestecătorului este:

$$N_p = 1,42 \cdot K \cdot Re^{-1/5} \cdot \pi^{3,6} \cdot k^{5,6} \quad (16)$$

Trebuie făcută precizarea că relația (16) este valabilă doar pentru amestecătoare cu d/D = 0,33, care funcționează în recipiente sferice pline, fără șicane, în regim turbulent.

Prin particularizare, relația (16) devine:

- pentru amestecătorul turbină disc

$$N_p = 14,16 \cdot Re^{-0,2} \quad (17)$$

- pentru amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45°

$$N_p = 4,13 \cdot Re^{-0,2} \quad (18)$$

Determinări experimentale

Determinarea puterii necesare amestecării s-a efectuat folosind instalația prezentată în figura 3 [6,7], care permite variația continuă a turației amestecătorului în domeniul 0÷1500 rot/min.

Momentul de torsiune al arborelui amestecătorului s-a măsurat pe baza principiului reacțiunii statorului motorului, folosind un dinamometru cu arc spiral; prin schimbarea rigidității elementului sensibil al dinamometrului s-a putut asigura un domeniu de măsurare cuprins între 0 și 20.10^{-2} N.m.

Pentru facilitarea montării oricăror tipuri de amestecătoare, cu diametre diferite, recipientul sferic din sticlă cu diametrul interior de 0,25 m este format din două semisfere asamblate în plan ecuatorial.

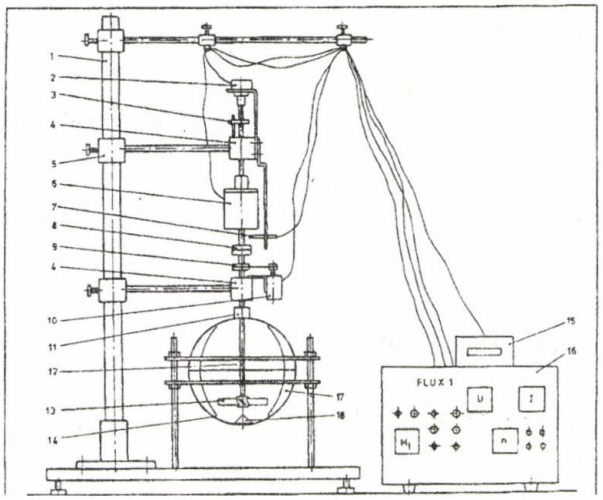


Fig. 3. Schema instalației experimentale pentru studierea puterii necesare amestecării în recipiente sferice: 1-coloană; 2-traductor rezistiv; 3- dinamometru cu arc spiral; 4-lagăre; 5-culisă; 6-motor; 7-senzor fotoelectric; 8-cuplaj; 9-transmisie prin curea; 10-tahogenerator; 11-închidere hidraulică; 12-arbore; 13-amestecător; 14-recipient; 15-turometru electronic; 16-panou de comandă; 17-șicane; 18-con central

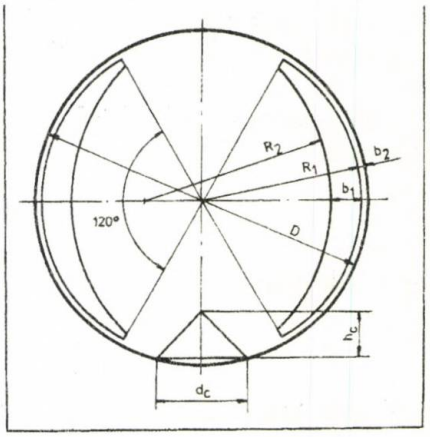


Fig. 4. Dimensiunile șicanelor și ale conului central: $R_1 = 0,48.D$; $R_2 = 0,55.D$; $b_1=0,1.D$; $b_2=0,02.D$; $d_c=0,25.D$; $h_c=0,15.D$

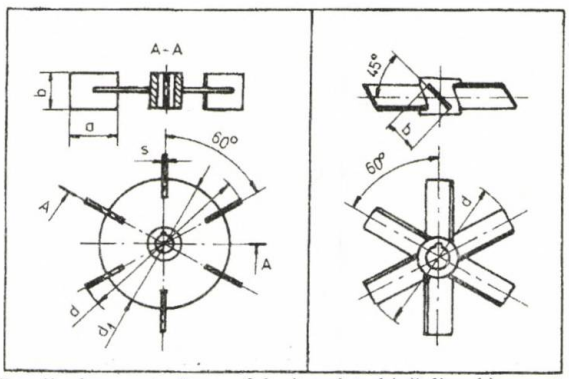


Fig. 5. Tipurile de amestecătoare folosite: a) turbină disc; b) amestecător cu șase brațe înclinate la 45°; d=83 mm; a=21 mm; b=17 mm; d_1=62 mm; s=0,5 mm

S-au avut în vedere două soluții constructive: recipient sferic fără șicane și recipient sferic cu trei șicane dispuse radial la 120°; în scopul îmbunătățirii spectrului de curgere, în cazul ambelor soluții, la partea inferioară a recipientului s-a montat un con central (fig. 4).

Determinările experimentale s-au efectuat folosind două dintre amestecătoarele rapide care sunt foarte frecvent citate în literatura de specialitate: turbină disc cu șase pale drepte și amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45°, prezentate în figura 5. Turbina disc face parte din amestecătoarele așa-zise "de forfecare", ce produc un puternic curent de descărcare radial, pe când amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45° are o descărcare axială și se încadrează între amestecătoarele "de recirculare". Amplasarea celor două amestecătoare s-a făcut la o distanță față de fund h=d=D/3.

Recipientul sferic a fost complet umplut cu lichid, mediul de lucru fiind o soluție de glicerină cu apă, cu vâscozitatea dinamică $\mu=6.10^{-3}$ Pa.s și densitatea $\rho=1060$ kg/m^3.

Cercetările au fost conduse în regim turbulent de curgere ($10^3 < Re < 10^4$), urmărindu-se măsurarea momentului de torsiune în trei situații de lucru:

Cazul I - amestecător turbină disc amplasat într-un recipient sferic plin, fără șicane.

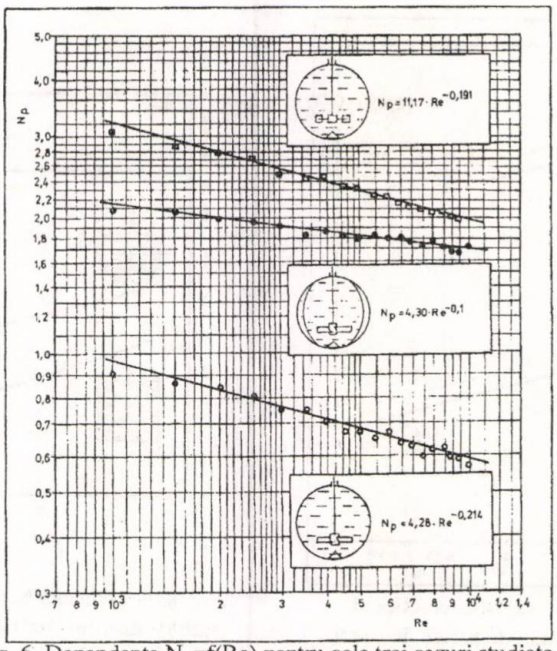


Fig. 6. Dependența N_p=f(Re) pentru cele trei cazuri studiate

Cazul II - amestecător cu șase brațe înclinate la 45° amplasat într-un recipient sferic plin, fără șicane.

Cazul III - amestecător cu șase brațe înclinate la 45° amplasat într-un recipient sferic plin, prevăzut cu șicane.

Numerele de putere, calculate pe baza momentelor de torsiune, au fost reprezentate într-o diagramă cu coordonate logaritmice (fig. 6), iar după prelucrarea datelor experimentale prin metoda celor mai mici pătrate s-au stabilit următoarele relații:

$$\text{Cazul I:} \quad N_p = 11{,}17 \cdot Re^{-0{,}191} \tag{19}$$

$$\text{Cazul II:} \quad N_p = 4{,}28 \cdot Re^{-0{,}214} \tag{20}$$

$$\text{Cazul III:} \quad N_p = 4{,}3 \cdot Re^{-0{,}1} \tag{21}$$

Rezultate și discuții

Pe baza unor considerații teoretice, în lucrare s-a dedus relația (16), care este o relație generală de calcul al numărului de putere în cazul recipientelor sferice pline, fără șicane, în regim turbulent; particularizând această relație pentru amestecătorul turbină disc și pentru amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45° s-au obținut relațiile (17) și respectiv (18).

Pe de altă parte, pentru aceleași condiții de lucru și pentru aceleași amestecătoare, s--au determinat pe cale experimentală relațiile (19) și (20).

În figura 7 sunt prezentate, pentru comparație, valorile numerelor de putere în funcție de numărul Reynolds, calculate cu cele două relații teoretice și cu cele două relații experimentale. Diferența mică dintre rezultatele teoretice și datele experimentale (15% pentru amestecătorul turbină disc și 8% pentru amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45°) arată că abordarea teoretică adoptată este corespunzătoare și reflectă corect fenomenul studiat, adică, majoritatea energiei disipate se datorează frecării mediului de lucru cu peretele recipientului.

În același timp, dacă se compară performanțele celor două tipuri de amestecătoare între ele, se observă că pentru amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45° se obțin numere de putere mai mici decât pentru amestecătorul turbină disc, ceea ce este în concordanță cu datele referitoare la recipientele cilindrice.

În ceea ce privește amestecătorul turbină disc, Vasilțov și Uşakov [8] au indicat pentru calculul numărului de putere în regim turbulent, în recipiente cilindrice fără șicane, cu suprafață liberă a lichidului, următoarea relație:

$$N_p = 14{,}5 \cdot Re^{-0{,}27} \tag{22}$$

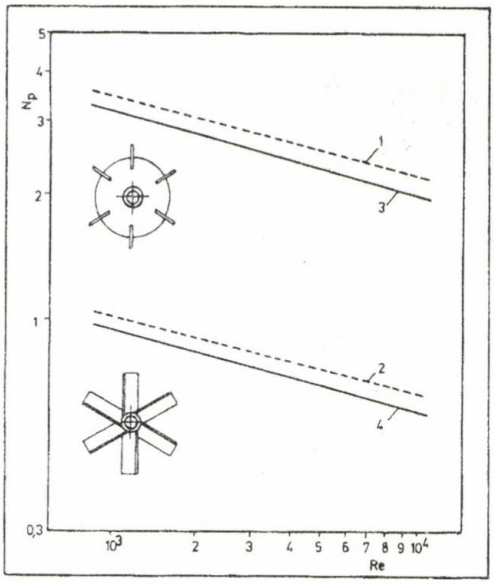


Fig. 7. Comparația între valorile teoretice și experimentale ale numărului de putere, în cazul recipientelor sferice pline, fără șicane, cu con central: ---- valori teoretice; ——— valori experimentale; 1-relația (17); 2- relația (18); 3-relația (19); 4-relația (20)

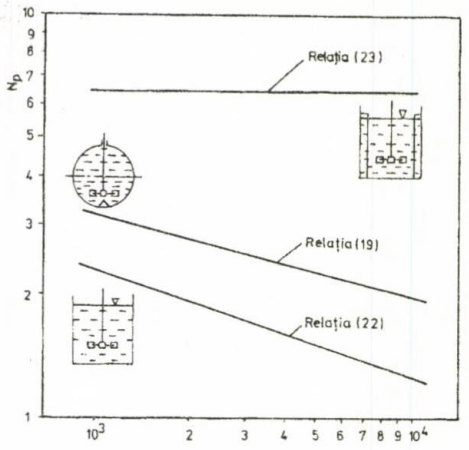


Fig. 8. Dependența N_p=f(Re) pentru amestecătorul turbină disc amplasat în recipiente sferice pline și recipiente cilindrice

Dacă se compară valorile numărului de putere obținute prin folosirea relației (22) cu cele deduse după relația (19) se poate observa că relația (19) dă rezultate cu aproximativ 30% mai mari (fig. 8). Pe de altă parte însă, tot pentru amestecătorul turbină disc, dar amplasat într-un recipient cilindric cu șicane, autorii citați au indicat pentru calculul numărului de putere relația:

$$N_p = 6,4 = \text{constant, pentru } Re > 10^2 \qquad (23)$$

iar alte surse bibliografice [9-11] recomandă:

$$N_p \in [4; 5], \qquad \text{pentru } 10^3 < Re < 10^4$$

Deci cu ajutorul relației (23) se obțin valori ale numărului de putere cu aproximativ 60% mai mari decât cele obținute cu relația (19), adică folosirea recipientelor sferice pline este mai economică dacă se urmărește evitarea formării vârtejului central.

În ceea ce privește amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45°, în conformitate cu datele existente în literatură [9-11] în legătură cu utilizarea sa în recipiente cilindrice deschise, cu șicane radiale, numărul de putere este exprimat în regim turbulent prin relația:

$$N_p = 2 = \text{constant} \qquad (24)$$

În cazul în care însă, acest amestecător se folosește într-un recipient sferic plin, prevăzut cu șicane și con central, numărul de putere în regim turbulent este în conformitate cu relația (21): $N_p = 4,3 \cdot Re^{-0,1}$.

După cum se poate vedea în figura 9, în cazul recipientului sferic plin, numărul de putere nu numai că nu este mai mare, așa cum ar fi fost de așteptat, ci are o tendință de scădere continuă față de valoarea dată prin relația (24), pentru recipientul cilindric deschis.

Trebuie precizat că observația anterioară este în contradicție cu afirmațiile altor cercetători care susțin că numărul de putere în regim turbulent rămâne constant. Totuși, această constatare care la prima vedere pare surprinzătoare, se poate explica prin faptul că partea superioară a sferei, care joacă rolul unui capac, uniformizează spectrul de curgere, ceea ce conduce la scăderea numărului de putere.

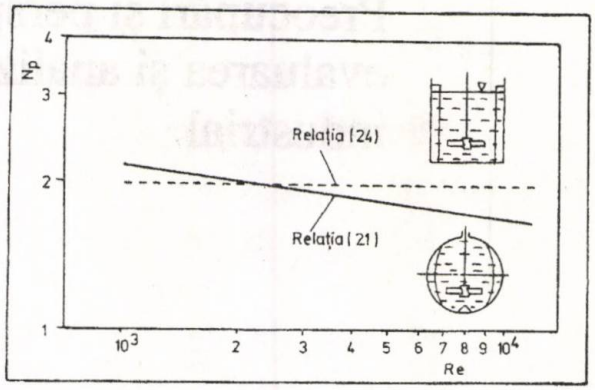


Fig. 9. Dependența N_p=f(Re) pentru amestecătorul cu șase brațe înclinate la 45° amplasat în recipiente sferice pline și în recipiente cilindrice

Descreșterea continuă a numărului de putere odată cu creșterea numărului Reynolds a mai fost semnalată de Xanthopoulos și Stamatoudis [12], pentru recipiente cilindrice închise, prevăzute cu șicane.

Concluzii

În cadrul lucrării de față s-au stabilit pe cale teoretică relații de calcul pentru numărul de putere în cazul recipientelor sferice pline, iar prin cercetări experimentale s-a pus în evidență o bună concordanță între rezultatele teoretice și rezultatele experimentale, validându-se astfel modelul matematic adoptat.

Comparația rezultatelor obținute pentru recipiente sferice cu datele existente în literatura de specialitate pentru recipiente cilindrice a relevat superioritatea din punct de vedere energetic a recipientelor sferice, recomandând acest tip de utilaj pentru o utilizare mai frecventă în cadrul instalațiilor industriilor de proces [13, 14].

Notații

D - diametrul recipientului, m;
d - anvergura amestecătorului, m;
E_f - forța de forfecare, N;
h - distanța amestecătorului față de fundul recipientului, m;
N - puterea necesară amestecării, W;
n - turația amestecătorului, s^{-1};
$Re = \rho \cdot n \cdot d^2 / \mu$, numărul lui Reynolds;
ρ - densitatea lichidului de lucru, $kg \cdot m^{-3}$;
μ - vâscozitatea dinamică, $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$;
τ_f - tensiunea de forfecare, N/m^2.

Bibliografie

1. MEDEK, J. și FORT, I., 11th International Congress CHISA, Praga, 1993
2. MEDEK, J. și FORT, I., 8th Eur. Conf. on Mixing, Cambridge, UK, 1994
3. ONDRUJ, V., Mixting in Fully Filled Closed Vessel. Dissertation, Brno, 1989
4. SCHLICHTING, H., Grenzchschicht-Theorie, Verlag G. Braun, Karlsruhe, 1965
5. NAGATA, S., Mixing. Principles and Applications, John Wiley and Sons, New York
6. TACĂ, C. și PĂUNESCU, M., Certificat de inovator, nr. 686, 1987
7. TACĂ, C., JINESCU, C. și MUNTEANU, O., Rev. Chim. (București), **45**, nr. 8, 1994, p. 720
8. VASILȚOV, E.A. și UȘAKOV, V.G., Apparatâ dlia premeșivania jidkih sred, Mașinostroenie, Leningrad, 1979
9. *** MICh-NTR 1213/1980
10. JINESCU, V.V., Utilaj tehnologic pentru industrii de proces, **4**, Ed. Tehnică, București, 1989
11. STERBACEK, Z. și TAUSK, P., Amestecarea, Ed. Tehnică, București, 1969
12. XANTHOPOULOS, C. și STAMATOUDIS, M., Chemie-Ing. Technik, **60**, 1988, p. 560
13. TACĂ, C. și JINESCU, C., Rev. Chim. (București), **44**, nr. 4, p. 363, 1993
14. TACĂ, C. JINESCU, C. și MUNTEANU, O., 11th International Congress CHISA, Praga, 1993

Intrat în redacție: 11 III 1997

IOAN ȘTEFĂNESCU
MARIA DUMITRESCU
CORNELIA CROITORU
IRINA PREDA
ROXANA LAZĂR

Preocupări și perspective în evaluarea și analiza riscului industrial

C.Z.: 614.8

This paper presents our preoccupations and perspectives in industrial risk assessment and analysis. The Institute of Cryogenics and Isotopes Separation initiated the risk assessment for a hard water plant, by a first level study, which determines the frequency of the accident states, in a well known time range, for the analysed initiating events.
Such a study will, permit the development of reliability and safety in different chemical plants.

Ca o consecință a obținerii de către România a statutului de membru asociat al Comunității Europene, țara noastră se obligă să se alinieze la standardele europene, deci implicit să implementeze directivele acesteia, printre care și cele referitoare la accidentele majore industriale, ceea ce implică realizarea unor studii de evaluare a riscului pentru obiective industriale cu grad ridicat de periculozitate.

Termenii de *hazard* și *risc* sunt frecvent utilizați în lume, în diverse domenii de activitate: industria chimică și petrochimică, platforme marine, sisteme de depozitare și transport ale substanțelor toxice și inflamabile, industria extractivă, transporturi aeriene și feroviare, construcții etc.

În studiile de risc hazardul are semnificația de eveniment potențial periculos, care poate provoca avarii sau accidente, de exemplu: seisme, explozii, incendii, inundații, erori umane, defectări de componente ale instalațiilor.

Conceptul de risc este complex și cu implicații multiple și din această cauză nu poate fi vorba de o abordare rigidă și de existența unor metode de evaluare universal valabile [1].

În unele cazuri, noțiunea de risc este asociată cu probabilitatea de apariție a unui eveniment nedorit (eveniment de inițiere, hazard semnificativ). Dacă în statistică probabilitatea are un înțeles precis, în studiile de risc ea poate fi calculată, observată sau percepută subiectiv. De asemenea, în locul probabilității este utilizată frecvența de apariție a evenimentului de inițiere. Acest mod de evaluare a riscului este echivalent cu nivelul 1 din evaluarea probabilistică a riscului pentru centralele nucleare.

În alte cazuri, riscul exprimă consecințele (daunele) unui hazard semnificativ, consecințele fiind exprimate în unitatea de timp, pe unitatea de populație.

Într-un context general, riscul este definit ca:

$$\text{Risc} = \text{frecvența} \times \text{consecințe} \qquad (1)$$

unde:

Frecvența - reprezintă numărul de apariții ale unei stări de accident datorată unui eveniment de inițiere (hazard), într-un interval de timp stabilit;

Consecințe - reprezintă efectele potențiale ale stării de accident asupra populației, mediului sau proprietății.

Ing. IOAN ȘTEFĂNESCU , dr. mat. MARIA DUMITRESCU, ing. CORNELIA CROITORU, inf. IRINA PREDA și ing. ROXANA LAZĂR, Institutul de Criogenie și Separări Izotopice, Rm. Vîlcea

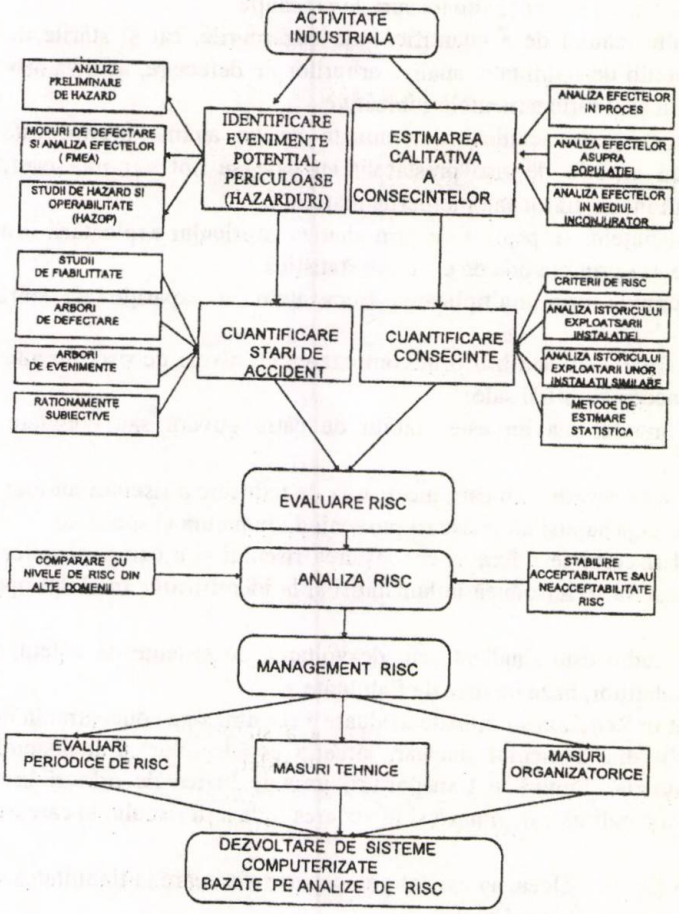


Fig. 1. Diagrama logică a studiului de siguranță

Riscul, definit de relația (1), reprezintă nivelul 3 de studiu al riscului în centralele nucleare.

Al doilea nivel corespunde determinării frecvenței stărilor de accident și a emisiilor.

Utilizând relația (1) pentru toate stările de accident rezultate în urma declanșării unui eveniment de inițiere, suma riscurilor reprezintă riscul evenimentului respectiv. Repetând această operație pentru toate evenimentele de inițiere, suma riscurilor reprezintă riscul total al obiectivului în studiu.

În cadrul Institutului de Criogenie și Separări Izotopice riscul este analizat în sensul relației (1).

S-a propus realizarea unui studiu de siguranță în funcționarea instalațiilor industriale cu grad mare de periculozitate (fig. 1) [2].

Studiul realizează analiza care conduce succesiv la determinarea limitelor tuturor parametrilor și a comportării procesului în afara acestor limite, fiecare etapă a procesului decurgând în siguranță.

Primul și cel mai important pas este identificarea tuturor hazardurilor semnificative ce apar într-o instalație.

În continuare sunt prezentate o parte din tehnicile de identificare a hazardurilor [3-5].

Modul de defectare și analiza efectelor (FMEA) este o procedură prin care este analizat fiecare mod de defectare potențial dintr-un sistem, pentru a determina efectul lor asupra sistemului și pentru a le clasifica în funcție de consecințele lor.

Un studiu de hazard și operabilitate (HAZOP), specific industriei chimice, este o analiză sistematică a tuturor deviațiilor, previzibile de la situația normală, a cauzelor acestor deviații, a consecințelor și acțiunilor necesare.

FMEA și HAZOP fac parte din categoria metodelor fundamentale de identificare a hazardurilor.

Arborele de evenimente este o schemă logică cu ajutorul căreia se descriu relațiile între sistemele care au rolul de a limita consecințele unui hazard și face parte din categoria metodelor diagramelor logice.

Se pune întrebarea dacă măsurile de siguranță introduse și metodele propuse asigură un grad adecvat de securitate sau dacă se cer și alte măsuri de precauție.

Există mai multe tehnici de a cuantifica atât hazardurile, cât și stările de accident, de la cele complexe, cum sunt studii de fiabilitate, analiza arborilor de defectare, analiza arborelui de evenimente, până la cele simple cum sunt raționamentele subiective.

Pentru fiecare stare de accident determinată de un anume hazard este necesară evaluarea consecințelor, după un criteriu de risc prestabilit cu care se pot exprima cantitativ daunele asupra populației și a mediului înconjurător sau pierderile materiale.

Stabilirea consecințelor se poate face prin analiza istoricului exploatării instalației studiate sau a altor instalații similare sau prin metode de estimare statistică.

Riscul se determină prin multiplicarea frecvențelor de apariție ale stărilor de accidente cu consecințele lor.

În continuare, riscul este analizat prin compararea cu nivele de risc din alte domenii și stabilirea acceptabilității sau neacceptabilității sale.

În unele țări, nivelul maxim este stabilit de către guvern sau comitete consultative, asupra hazardurilor majore [6].

Nivelul minim este nivelul sub care încercarea de reducere a riscului nu este perceptibilă, în ideea că omul și mediul sunt deja supuși altor riscuri provenind din natură și societate.

Managementul riscului se referă la cunoașterea riscului și a componentelor sale, la identificarea ariilor unde este necesar să se introducă îmbunătățiri și la identificarea modului optim în care acestea se pot efectua [4, 5].

Un asemenea studiu este finalizat prin dezvoltarea de sisteme de calcul, sisteme care cuprind modele logice ale instalațiilor, baze de date de fiabilitate.

Până în prezent în România studiile de evaluare a riscului s-au concentrat în domeniul nuclear. Dar, pe lângă aceste studii din domeniul nuclear, situația accidentelor și incidentelor din industrie, cu preponderență în industria chimică și transporturi, impune luarea de măsuri în vederea îmbunătățirii siguranței sistemelor, a condițiilor de muncă și în vederea reducerii riscului la care este expusă populația și mediul înconjurător.

În cadrul I.C.S.I. Rm. Vâlcea, au existat preocupări referitoare la fiabilitatea instalațiilor, în special pentru instalațiile de producere a apei grele.

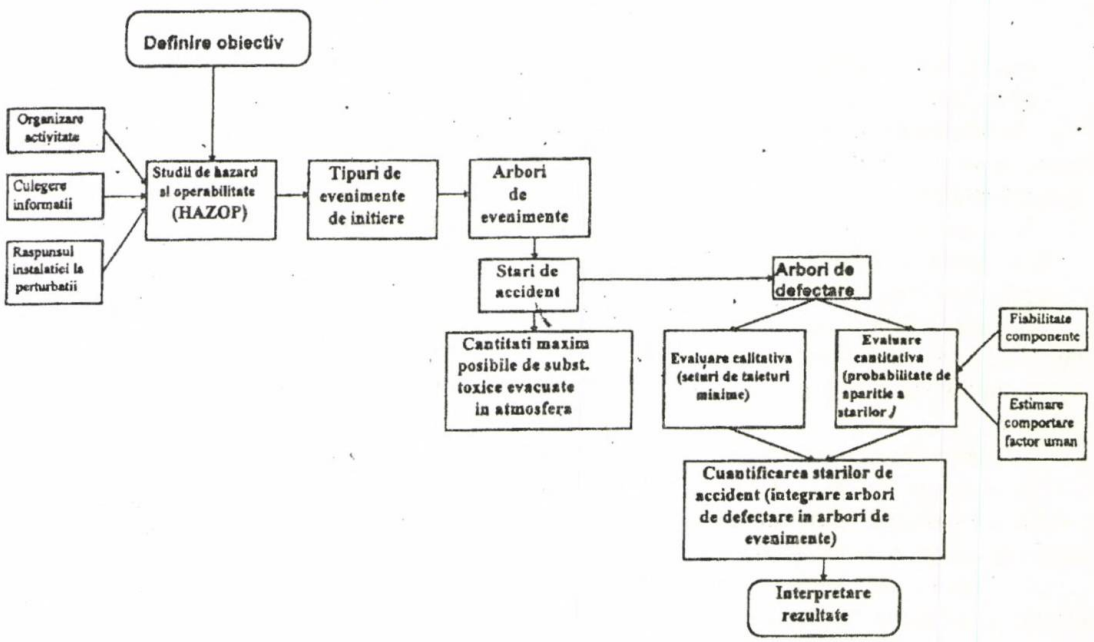


Fig. 2. Preocupări actuale ale ICSI în domeniul studiilor de risc

Având în vedere această experiență, I.C.S.I. a inițiat realizarea de studii de risc pentru instalațiile industriale cu grad ridicat de periculozitate (fig. 2) [7, 8].

Tabelul 1

Tipuri de evenimente potenţial periculoase

Evenimente potenţial periculoase	Emisii de hidrogen sulfurat				Explozii	Incendii	Pierderi potenţiale			
	In perimetrul unităţii		In afara unităţii				Umane	Materiale		
	toxice	letale	toxice	letale				minore	moderate	majore
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1. Intrerupere alimentare energie electrică		*	*			*	*		*	
2. Intrerupere abur de proces şi abur de însoţire	*					*		*		
4. Intrerupere abur pentru încălzire ulei de ungere şi etanşare compresor	*							*		
5. Intrerupere alimentare apă recirculată	*							*		
6. Intrerupere alimentare aer instrumental	*	*	*			*	*		*	
7. Spargere ţevi schimbătoare de căldură	*							*		
8. Explozie		*		*	*	*	*			*
9. Incendiu		*		*	*	*	*			*
10. Rupere conductă		*		*	*	*	*			*
11. Avariere gură de vizitare		*		*	*	*	*			*
12. Deteriorare presetupă	*					*		*		
13. Deteriorare garnitură la îmbinările prin flanşe	*					*		*		
14. Rupere prezon sau şurub la îmbinările prin flanşe		*		*	*	*	*			*
15. Deteriorare etanşare utilaje dinamice		*				*		*		
16. Fisurare incintă cu H_2S	*	*				*	*			*
17. Avariere sistem de fluid de gardă		*	*			*	*		*	
18. Rupere ax utilaj dinamic		*				*	*		*	
19. Blocare sistem de protecţie la presiune		*		*		*	*		*	*
20. Nefuncţionare sistem de facă	*			*			*	*	*	
21. Blocare robinet admisie abur	*	*	*		*	*	*		*	*
22. Defectare sistem izolare primară									*	
23. Defectare sistem interblocare		*	*		*	*	*			*

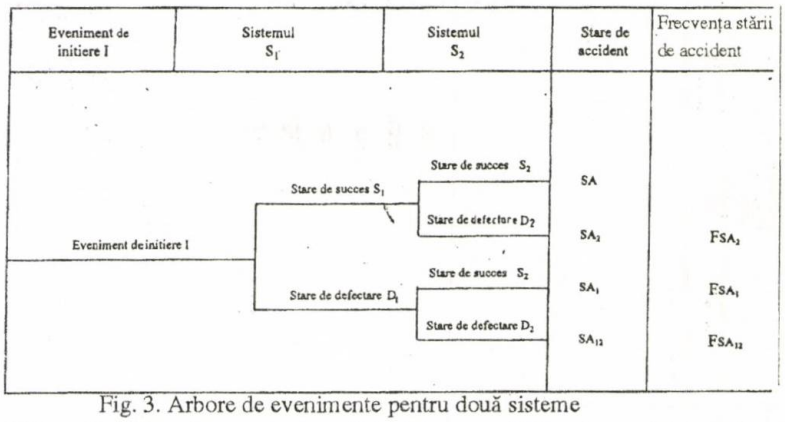


Fig. 3. Arbore de evenimente pentru două sisteme

Pentru stabilirea tipurilor de evenimente de inițiere a stărilor de accident a fost utilizată metoda studiilor de hazard și operabilitate (HAZOP), ale cărei etape sunt: organizare activitate, colectare informații prin examinarea critică a procesului de exploatare a instalației și analiza răspunsului sau analiza la perturbații. Aceste rezultate sunt prezentate în tabelul 1. În evaluarea riscului, pentru fiecare tip de evenimente de inițiere va fi analizat evenimentul care prezintă cele mai grave consecințe.

Pentru fiecare eveniment analizat s-a construit un arbore de evenimente care descrie relațiile între sistemele de securitate care au rolul limitării consecințelor. Astfel, un arbore de evenimente este un arbore binar construit ca o combinație succesivă de stări de succes sau de insucces ale sistemelor de securitate. O stare de accident este o cale de succes și/sau insucces în arborele de evenimente (fig. 3).

Pentru fiecare stare de accident au fost determinate cantitățile maxime de substanțe periculoase care pot fi evacuate în atmosferă.

Pentru sistemele de securitate incluse în arborele de evenimente au fost construiți arbori de defectare, care au fost evaluați calitativ prin minimizarea booleană până la obținerea seturilor de defectări minime ale componentelor de bază.

Probabilitatea de defectare a acestor sisteme a fost determinată prin estimări probabilistice ale fiabilității componentelor sistemului și comportamentului uman [4, 5, 10].

Prin integrarea arborilor de defectare în arborii de evenimente au fost determinate frecvențele de apariție a stărilor de accident și contribuția evenimentelor de bază la declanșarea accidentului.

Rezultatele obținute printr-un studiu de risc de nivel 1 permit o estimare a siguranței în funcționare a instalației.

În etapele următoare, vor fi analizate consecințele stărilor de accident prin studii privind emisia și dispersia în atmosferă și răspunsul subiectului expus, precum și posibilitățile de utilizare a modelului de risc pentru managementul instalațiilor de producere a apei grele.

Un asemenea studiu este finalizat prin dezvoltarea de sisteme de calcul, sisteme care cuprind modele logice ale instalației, baze de date de fiabilitate.

Acest mod de abordare al studiului de risc permite, de asemenea, o extindere a activității noastre în alte ramuri industriale, mai ales în industria chimică.

Concluzii

Realizarea evaluării și a analizei riscului industrial se integrează în domeniul protecției vieții, proprietății și mediului înconjurător, reprezentând piese de bază ale documentației tehnice a instalațiilor.

Bibliografie

1. MAZZINI, M., Risk Assessment in Industrial Activities, Course Introduction, 1995
2. *** Hazard and Operability Study Why? When? How?, Report of the Directorate - General of Labour, First edition, 1979
3. LEES, F.P., Chemical Engineering, nr. 363, 1980, p. 736
4. ANDREW, J. D. și MOSS, T. R., Reliability and Risk Assessment, Longman Scientific & Technical, 1993
5. *** Procedural Guide for Integrated Health and Environmental Risk Assessment and Safety Management in Large Industrial Areas, 1993
6. GIBSON, S.B., Chemical Engineering Progress, februarie 1976
7. CROITORU, C., DUMITRESCU, M. și PREDA, I. ș.a. , Metodologie pentru studiu de hazard și operabilitate, ICSI Rm. Vâlcea, nr. C103/1995
8. CROITORU, C., DUMITRESCU, M. și PREDA, I., Tehnici de evaluare a riscului în fabricile de apă grea, ICSI Rm. Vâlcea, nr. C163/1995
9. CROITORU, C., DUMITRESCU, M. și ȚIȚESCU, Gh. ș.a., Analiza și evaluarea de risc în vederea actualizării planului de urgență la ROMAG-ETAPA 1995, ICSI Rm. Vâlcea, nr. 4937/1995
10. *** Fault Tree Handbook, Systems and Reliability Research, Office of Nuclear Regulatory Research, U.S. Nuclear Regulatory Commision, Washington, D.C., 2055

Intrat în redacție: 3 X 1996

VALERIU V. JINESCU
IONEL C. POPESCU

Reactoare de foarte înaltă presiune cu componente fabricate din aliaje sinterizate de carburi de wolfram și cobalt. I

C.Z.: 66.023

The very high pressure reactors are used in the superabrasive synthesis, at 5-6 GPa pressure and 1500-1550°C temperatures. The very high pressure reactor types (i.e. "belt" and "girdle"), as well as the way to reach pressure and temperature inside these, are presented. The main elements any kind of very high pressure reactors present are the puncheons and moulds, generally made up of WC-Co alloys, prestrained with high resistance steel rigs. The stress and strain in puncheons and moulds, both in the prestress and in the operating pressure (5GPa) steps are, studied. The mould calculated strain, after the prestressing step, is compared to the real strain; the results obtained are compared both by using some WC-Co alloys, having different Co content, and some moulds of different size.

Reactoarele de foarte înaltă presiune (RFÎP) se utilizează, în general, în tehnologii de vârf, una dintre acestea reprezentând producerea de superabrazivi sintetici. Cei mai utilizați superabrazivi sintetici produși la presiuni și temperaturi foarte mari sunt diamantele sintetice și azotura cubică de bor, atât sub formă de monocristale, cât și sub formă de policristale.

Acești superabrazivi se utilizează la prelucrarea unei game diverse de materiale: granit, beton, cărămizi refractare, marmură, asfalt, travertin, materiale ceramice, materiale metalice neferoase, sticlă, materiale plastice, oțeluri de înaltă duritate, carburi metalice sinterizate, diamante naturale etc. Practic nu se poate astăzi vorbi de înaltă productivitate fără utilizarea superabrazivilor. Acest fapt se poate observa și prin cererea de superabrazivi de pe piață. Astfel, dacă consumul de diamante sintetice în anul 1985 a fost de 250 mil ct., în anul 1989 a fost de 340 mil ct.; se estimează că în anul 2000, numai pentru aplicațiile actuale cererea de superabrazivi va fi de circa 700 mil ct.

În această lucrare se fac referiri la RFÎP utilizate la sinteza acestor superabrazivi. Costul RFÎP este foarte ridicat [1]. Astfel, Busch, într-o analiză economică făcută procesului de producere a diamantului sintetic, prin tehnologia presiunilor și temperaturilor înalte (HTHP) arată că un RFÎP costă aproximativ 1% din costul întregii instalații de sinteză (care cuprinde presa propriu-zisă, instalația de încălzire a capsulei de sinteză, instalația de conducere a procesului, alte instalații de deservire). Costul operației de sinteză reprezintă aproximativ 67% din întregul proces tehnologic, proces care mai cuprinde pregătirea capsulei de sinteză, prelucrarea chimică și fizică a capsulei sinterizate, energie, salarii și alte cheltuieli directe și indirecte. Se estimează că, în anul 2000, volumul util al RFÎP va fi de aproximativ 750 cm^3, iar durata de utilizare va ajunge la circa 4000 cicluri. Instalațiile de sinteză vor atinge, în mod curent, forțe de presare de circa 300 MN.

RFÎP sunt construite din oțeluri de înaltă rezistență și din aliaje sinterizate de carburi metalice. Aliajele sinterizate din carbură de wolfram și cobalt sunt foarte scumpe, atât datorită prețului materiilor

Prof. dr. ing. VALERIU V. JINESCU, Universitatea Politehnica București, Facultatea de Inginerie Mecanică; ing. IONEL C. POPESCU, RAMI-Fabrica de Diamante Sintetice Dacia, București

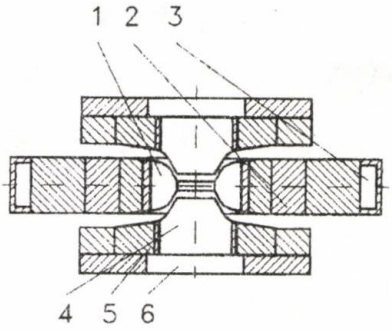


Fig. 1. Reactor de înaltă presiune tip "BELT"

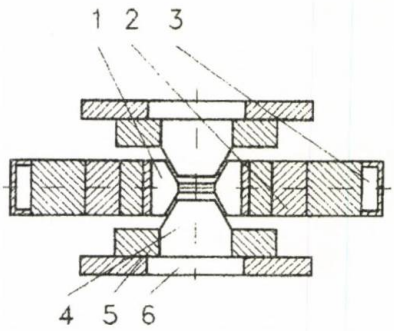


Fig. 2. Reactor de înaltă presiune tip "GIRDLE"

prime, cât și datorită costurilor de producere a pieselor sinterizate, piese care au volume foarte mari (ajungând să aibă mase de 300 kg) și trebuie să îndeplinească condiții de calitate foarte severe.

La aceste observații trebuie adăugat și faptul că piesele din WC-Co, rezistă la mai puțin de 4000 cicluri de sinteză, adică la temperaturi de circa 1500-1550°C și presiuni de circa 5-6 GPa. Piesele din oțel de înaltă rezistență din componentele RFÎP sunt reutilizate la circa 5-10 piese din carburi sinterizate.

Căile de reducere a costurilor producției de superabrazivi, în condițiile în care randamentul de sinteză este un factor limitativ tehnologic, sunt:

- creșterea duratei de funcționare a RFÎP;
- creșterea volumului util de sinteză, cu păstrarea duratei de funcționare a RFÎP.

Reactoare de foarte înaltă presiune (RFÎP)

Reactoarele de foarte înaltă presiune de tip "dorn-matriță" fac parte din categoria reactoarelor axial simetrice spațiale. Cele mai utilizate tipuri de astfel de reactoare de înaltă presiune sunt:

RFÎP de tip "belt"

Acest tip de reactor de înaltă presiune (fig. 1) a fost utilizat pentru prima dată de General Electric Co., pentru sinteza diamantelor sintetice. Este un reactor în care se optimizează, în domeniul de utilizare, atât valoarea presiunii maxime realizată în interiorul capsulei de sinteză, cât și durata de viață a dornurilor și a matriței. Reactorul de tip "belt" și tipurile sale derivate sunt cel mai des utilizate, în condiții industriale, pentru sinteza diamantului sintetic, a azoturii cubice de bor, sinterizarea policristalelor de diamant sintetic și de azotură cubică de bor. RFÎP de tip "belt" este cel mai bine utilizat pentru presiuni în capsula de sinteză, cuprinse în domeniul de 5,0-8,0 GPa (de menționat că presiunea care acționează direct asupra pereților reactorului este mai mică, gradientul de presiune și temperatură fiind date de modul în care este construită capsula de sinteză).

RFÎP [2-6] este confecționat din două subansambluri port-don și un subansamblu port-matriță. Capsula de sinteză este închisă în interiorul matriței prin intermediul celor două dornuri. Forța dată de presă, în care este introdus RFÎP, acționează asupra capsulei de sinteză, prin intermediul celor două dornuri. Dornurile și matrița sunt realizate din carburi metalice sinterizate de wolfram și cobalt. Învelișul capsulei de sinteză este realizat din pyrophyllite, material care este un bun izolator electric, termic și un bun transmițător de presiune.

Capsula de reacție este încălzită prin trecerea unui curent electric prin dornuri și prin capsula de sinteză, temperatura realizându-se prin efectul Joule.

Inelele de pretensionare creează în dornuri și în matriță o stare de tensiuni de compresiune la pretensionare și o stare de întindere ușoară la aplicarea presiunii de serviciu.

La acest tip de RFÎP, garnitura este de tip "sandwich" (din straturi de oțel moale și de pyrophyllite), ceea ce conduce la realizarea unei garnituri destul de groase pentru a permite un avans sporit. Fiecare strat de pyrophyllite este însă destul de subțire pentru a nu se sparge, la presare, înainte de a se produce închiderea etanșării. După închiderea etanșării se produce curgerea materialului izolator.

În timpul presării dornurilor, se creează în lungul garniturii un gradient de presiune în modul următor: cel mai îndepărtat strat al garniturii este suportat doar de presiunea atmosferică (sau eventual o garnitură dintr-un material moale, garnitură suplimentară care are doar rolul de a opri spargerea și

expulzarea acestui ultim strat la începutul presării) și de forța de frecare dintre garnitură și dorn, respectiv garnitură și matriță. Acest strat devine suport pentru stratul imediat următor, ș.a.m.d.. Se creează astfel un gradient de presiune care comprimă conținutul capsulei de reacție. De remarcat, că la acest tip de reactor matrița și dornul nu se deteriorează datorită unor presiuni interne foarte mari, ci, în general, datorită limitării cursei dornurilor. De la o anumită valoare a cursei dornurilor, respectiv de la o anumită grosime minimă a stratului de pyrophyllite, acest material nu mai curge și nici nu se mai deformează elastic sau plastic, acțiunea dornurilor având doar efect de apăsare (presare) directă pe matriță. Această presare suplimentară, care nu creează presiune internă decât prin deformarea întregului RFÎP, conduce la deteriorarea mai rapidă a matriței și / sau a dornurilor.

Gradientul de presiune, care apare în stratul de etanșare, acționează ca suport extern pentru dorn și matriță.

Dezavantajul limitării presiune/deplasare, care se întâlnește la RFÎP construit de Hall, a fost rezolvat prin realizarea unor reactoare optimizate în funcție de un anumit criteriu considerat principal:

- reactorul de tip "high compresion belt" [5], reactor la care s-a modificat atât forma dornurilor și a matriței, cât și volumul util al camerei de reacție în scopul maximizării presiunii interne suportabile de RFÂP. Forma camerei de reacție s-a modificat atât prin diminuarea acesteia, cât și prin creșterea foarte mare a raportului diametru-înălțime cameră de reacție. Acest tip de RFÎP poate genera și suporta presiuni de ordinul 22-24 GPa.;

- reactorul de tip "flat-belt" [6-8] la care s-a modificat forma dornurilor și a matriței, pentru a se realiza un avans mai mare al dornurilor dar și un suport extern pentru matriță și dornuri, pe o suprafață mai extinsă. Practic, dornurile și matrița sunt suportate extern pe toate suprafețele, fie de garnitură, fie de inelele de pretensionare. Se obține, astfel, o uniformitate mai bună a presiunii în capsula de reacție, o etanșare mai sigură (scade probabilitatea de pierdere bruscă a presiunii interne prin etanșarea pe o suprafață mai mare). Cu acest reactor se pot genera ușor presiuni de ordinul 6,5 GPa, într-un volum relativ mai mare decât la reactorul "belt".

RFÎP de tip "girdle"

Reactorul de tip "girdle" (fig. 2) este o variantă simplificată din punct de vedere constructiv, presiunea fiind creeată prin deformarea elastică a matriței la apăsarea dornurilor. Forma dornurilor este mai simplă și din această cauză cheltuielile de producție sunt mai mici. În varianta originală, realizată de Wilson, matrița a fost construită din oțel de înaltă rezistență [9-11].

Suportul dornurilor este datorat, în principal, suportului masiv al formei conice și al forței de reacțiune dintre dorn și matriță. La acest tip de reactor lipsește garnitura deformabilă. Comprimarea capsulei de reacție se realizează prin deformarea elastică a interiorului matriței în timpul deplasării dornurilor. Dacă descreșterea volumului util, datorită avansului celor două dornuri, este mai mare decât creșterea de volum, datorită deformării matriței, la aplicarea presiunii interne se produce o comprimare netă a volumului util.

Izolarea electrică se face, în lipsa unei garnituri deformabile, prin acoperirea dornurilor cu un strat subțire de oxizi. Wilson a arătat că frecarea dintre dornuri și matriță contribuie, în mod apreciabil, la creșterea suportului extern al dornurilor și al matriței.

Cu toate că producerea acestui tip de reactor este mai ieftină, realizarea matriței din oțeluri de înaltă rezistență conduce la durate mici de viață și la o instabilitate sporită a camerei de reacție (matrița se deformează plastic, rapid, fiind necesare avansuri din ce în ce mai mari pentru dornuri). De asemenea, condițiile de răcire pentru matriță sunt mai severe. Temperatura de fluaj, pentru oțelul din care este construită matrița, este limita temperaturii de utilizare, astfel deformarea plastică remanentă, care apare după fiecare ciclu de utilizare, este foarte mare.

RFÎP de tip "belt" produs de firma Sandvik

RFÎP de tip "belt-Sandvik" (fig. 3) poate genera presiuni de până la 10 GPa. Reactorul îmbină avantajele RFÎP de tip "belt" (atât matrița cât și dornurile sunt din WC-Co, etanșarea se realizează prin intermediul unor garnituri relativ groase etc.) cu avantajele RFÎP de tip "girdle" (geometria relativ simplă a dornurilor și a matriței, modul de generare a presiunii prin deformare elastică a matritei etc.) [12-16].

Matrița și dornurile sunt construite din suprafețele cilindrice și conice racordate. Suprafața toroidală de racordare, existentă la dorn, nu are legătură cu condițiile de generare a presiunii, fiind o soluție constructivă de creștere a rezistenței dornului la solicitările la care este supus în timpul ciclului de sinteză. Dimensiunile uzuale ale acestor RFÎP permit utilizarea unor matrițe cu diametrul interior de peste 100 mm, setul de inele de pretensionare utilizat pentru matriță ajungând până la 2500 mm.

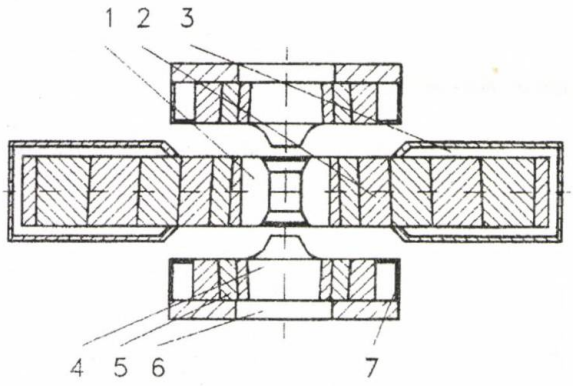
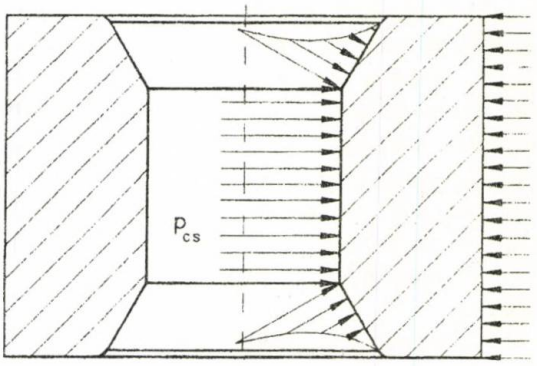


Fig. 3. Reactor de înaltă presiune tip "BELT-SANDVIK": 1-matriță; 2- set inele port-matriță; 3-sistem de răcire pentru matriță; 4-dorn; 5-set inele port-dorn; 6-plăci de sprijin; 7-sistem de răcire pemntru dorn



$P_{\overline{p}}$ presiunea de pretensionare
$P_{\overline{cs}}$ presiunea ciclu de sinteză

Fig. 4. Solicitările care apar în matriță, atât în timpul pretensionării, cât și în solicitarea din ciclul de sinteză

Trebuie menționat și faptul că la acest tip de reactor randamentul de utilizare a forței (raportul dintre forța utilizată efectiv pentru compensarea presiunii interne și forța totală aplicată cu ajutorul unei prese) este unul dintre cele mai mari, cu toate că stabilitatea în presiune (posibilitatea de apariție a pierderilor bruște de presiune) este relativ mai scazută decât la RFÎP "belt", prezentat anterior.

În concluzie, în alegerea tipului de reactor trebuie analizate, în primul rând, capabilitățile tehnologice de care se dispune, și anume:

- forța de presare de care se dispune (tipul, mărimea și gabaritul instalațiilor de sinteză din dotare);
- posibilitatea de a asigura fluxul tehnologic cu componente de înaltă calitate și cu un grad mare de repetabilitate.

Comportarea componentelor de la RFÎP, fabricate din carburi metalice sinterizate de tip WC-Co

Din datele prezentate se consideră că, deoarece pentru o dezvoltare tehnologică limitată de posibilități reduse de investiție inițială, RFÎP de tip "belt" produs de firma Sandvik este cel mai eficient, toate analizele ulterioare se vor referi la acest tip de reactor.

Comportarea componentelor de la RFÎP, la pretensionare

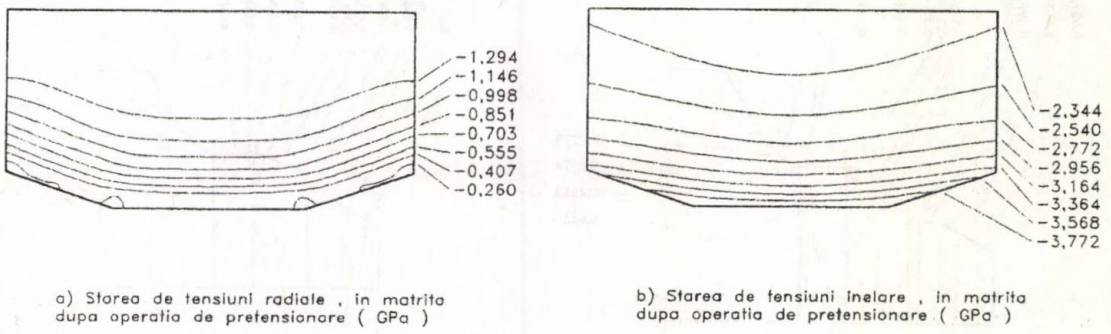
Pretensionarea urmărește crearea unei stări de tensiune de compresiune, mai mult sau mai puțin uniformă în matriță și în dornurile RFÎP, stare de tensiune care compensează efectele de întindere care apar în aceste componente, în timpul aplicării presiunii interne, datorită ciclului de sinteză.

Pretensionarea se realizează, în general, prin asamblarea cu strângere controlată, a unor seturi de inele aplicate peste dorn, respectiv peste matriță. Există și alte posibilități de pretensionare: inele subțiri, bandă lată continuă, bandă îngustă etc., dar metoda inelelor groase este cea mai eficientă, atât din punct de vedere tehnic, cât și economic.

Inelele de pretensionare se realizează cu o anumită conicitate (cele mai utilizate valori sunt 1; 1,25 și 1,5°) și se asamblează prin presare la rece. Deoarece matrița este din WC-Co, material cu comportare preponderent fragilă, puțin rezistent la forfecare și întindere, această componentă a RFÎP se realizează cilindric la exterior și deci asamblarea cu primul inel, se face prin fretare.

În figura 4 este prezentată starea de solicitare a matriței. În faza de pretensionare, pe exteriorul matriței acționează o presiune de contact (între primul inel din setul de pretensionare și matriță), cu o valoare aproape constantă. La aplicarea presiunii de serviciu, solicitarea care apare asupra matriței se compune din trei componente: o presiune internă aproximativ constantă pe partea ciclindrică interioară a matritei, o presiune care acționează în zona de etansare a matriței, presiune care are o distribuție exponențială, și o presiune care acționează pe exteriorul matriței datorându-se atât presiunii de pretensionare cât și reacțiunii datorită presiunii interne [15].

În figura 5 sunt prezentate rezultatele modelării, prin teoria elementului finit. Curbele prezentate în figuri reprezintă valori constante ale tensiunilor radială (fig. 5a), circumferențială (inelară) (fig. 5b) și axială (fig. 5c).



a) Starea de tensiuni radiale , in matrita dupa operatia de pretensionare (GPa)

b) Starea de tensiuni inelare , in matrita dupa operatia de pretensionare (GPa)

Fig. 5. Starea de tensiuni, din matriță, după operația de pretensionare

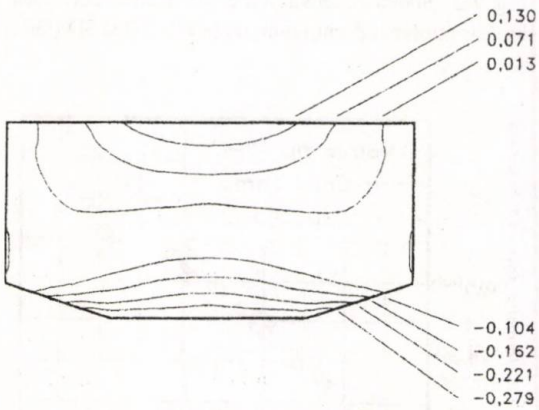
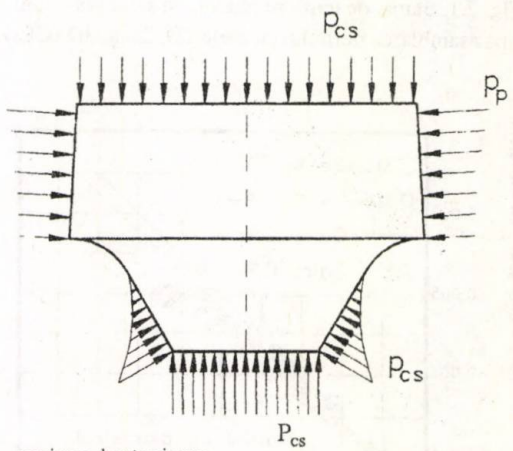


Fig. 5c. Starea de tensiuni axiale (GPa)

Fig. 5c. Starea de tensiuni, din matriță, după operația de pretensionare



P_p - presiunea de retensioanre
Pcs - presiunea maximă de serviciu

Fig. 6. Solicitarea dornului la pretensionare și la aplicarea presiunii maxime de serviciu

Starea de solicitare a dornului este prezentată în figura 6. În faza de pretensionare , pe exteriorul dornului acționează o presiune datorită prestrângerii cu setul de inele de pretensionare. Această presiune nu mai este , în general , constantă , setul de inele de prestrângere având o formă impusă de montajul RFÎP pe instalația de sinteză . În figurile 7.1și 7.2 sunt prezentate rezultatele modelării , prin teoria elementului finit . Curbele prezentate în figuri reprezintă valori constante ale tensiunilor radială și circumferențială (inelară) .

În general , gradul de pretensionare , pentru matriță , se definește prin deformarea (micșorarea) diametrului interior. Se recomandă , în funcție de tipul de carbură metalică sinterizată utilizată , o deformare specifică de ((-0,0075)÷ (-0,009)) , grad de deformare care conduce la apariția unei solicitări elastoplastice la diametrul interior al matriței , solicitare care se întinde pe o adâncime de 5-10 mm [4,11,15] , din grosimea peretelui matriței , de la interior spre exterior.

Comportarea elastoplastică depinde de tipul de carbură utilizat dar și de volumul pieselor de WC-Co din care este construită matrița. Influența volumului piesei asupra deformației elastoplastice a pieselor de WC-Co pare să fie în corelație cu faptul că rezistența la rupere a carburilor metalice sinterizate este puternic influențată de volumul piesei sinterizate [14, 17] . Rezistența la rupere a produselor sinterizate este influențată de volumul piesei prin probabilitatea apariției unor defecte de material [17,18] .

În figurile 8.1. , 8.2. și 8.3. sunt prezentate măsurători ale variației deformației specifice , la interiorul matriței , în funcție de deformația specifică calculată cu ajutorul teoriei elasticității. Este prezentată și variația deformației specifice, la interiorul matriței , prin intermediul metodei elementului finit .Pentru experimente s-au folosit trei tipuri de matrițe , matrițe cu diametrul interior D , 1,2D și 1,5D. Matrițele au fost construite din aliaje de WC-Co , care au diverse compoziții , și care au fost codificate "S" " P-R " și " B " . Aliajul sinterizat de WC-Co , codificat " S " are un conținut mai ridicat de Co decât aliajul codificat " P-R " și de aceea prezintă o caracteristică elastoplastică mai accentuată (fig. 8.1. și 8.2.).

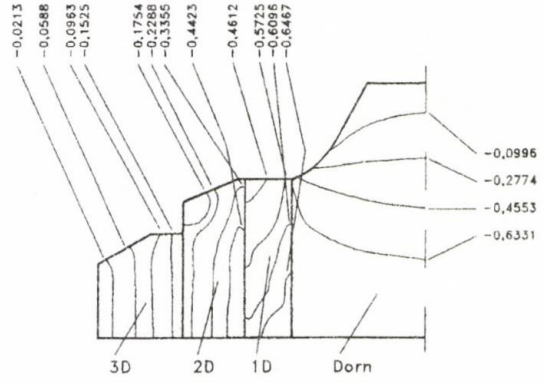


Fig. 7.1. Starea de tensiuni radiale, în setul port-dorn după asamblarea dornului cu inele 1D, 2D și 3D (GPa)

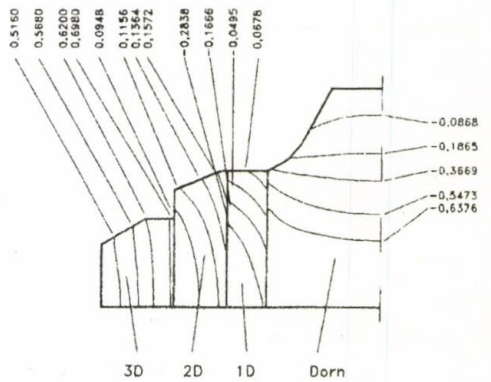


Fig. 7.2.. Starea de tensiuni inelare, în setul port-dorn după asamblarea dornului cu inele 1D, 2D și 3D (GPa)

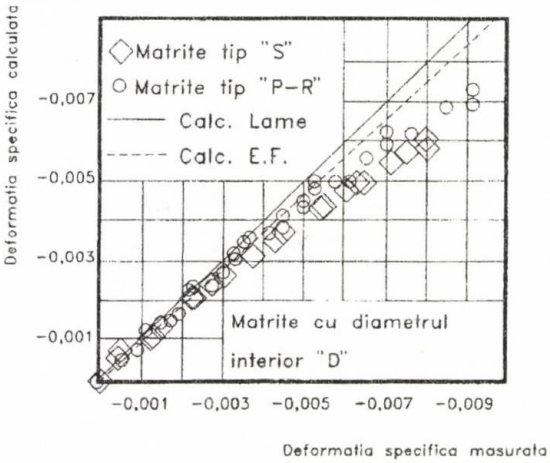


Fig. 8.1. Deformația diametrului interior al matrițelor, la pretensionare, pentru matrițe cu diametrul interior "D"

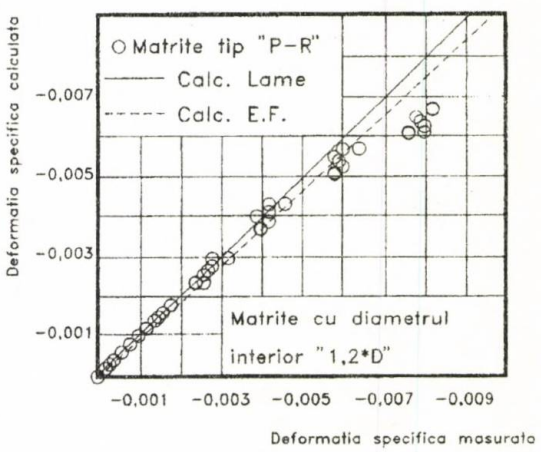


Fig. 8.2. Deformația diametrului interior al matrițelor, la pretensionare, pentru matrițe cu diametrul interior "1,2D"

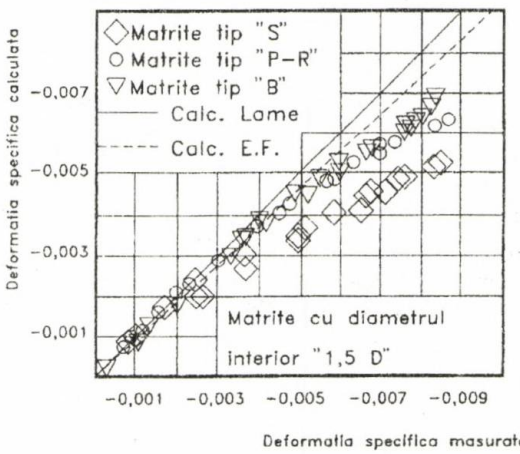


Fig. 8.3. Deformația diametrului interior al matrițelor, la pretensionare, pentru matrițe cu diametrul interior "1,5D"

Comportarea relativă (deformația elastoplastică mai accentuată la tipul " S " față de celelalte tipuri) nu este influențată de volumul pieselor.

Gradul de pretensionare influenţează puternic durata de viaţă a reperelor din WC-Co (figura 9 pentru matriţe şi figura 10 pentru dornuri) . Valorile procentuale sunt relative , numărul de presări până la deteriorarea dornurilor şi a matriţelor, care este folosit drept referinţă pentru a se prezenta influenţa pretensionării , este valoarea maximă , la dornul , respectiv matriţa , care a rezistat la cel mai mare număr de presări în timpul experimentelor. Fiecare punct , din cele două figuri , reprezintă media duratelor de utilizare în sinteză a cel puţin 5 componente din WC-Co (dornuri şi matriţe) la care s-a realizat o anumită valoare de prestrângere . Teoretic , dacă pretensionarea este prea redusă , la presiunea de serviciu, starea de tensiuni circumferenţiale de întindere poate produce deteriorarea matriţei prin despicare în plan radial . Dacă pretensionarea este prea mare , atunci, datorită formei matriţei apar tensiuni axiale de întindere în zona exterioară a peretelui matriţei. Aceste tensiuni de întindere pot conduce la fisurarea matriţei în plan orizontal , chiar de la operaţia de pretensionare. Acţiunea dornurilor asupra flancurilor matriţei , în timpul realizării presiunii de serviciu , conduce la dezvoltarea , mai mult sau mai puţin rapidă , a acestor fisuri.

Experimental s-a demonstrat că există un optim al gradului de prestrîngere , optim care depinde de:

- modul de aplicare a prestângerii (forma setului de inele , presiunea exercitată de acestea asupra pieselor din carburi metalice sinterizate, reacţiunea care apare între setul de inele şi piesa de carbură în timpul ciclului de sinteză);
- caracteristicile fizico-mecanice ale carburilor metalice sinterizate utilizate;
- ciclul de sinteză/sinterizare aplicat (diagrama de presiune şi temperatură , durata aplicării etc.) .

Datorită formei matriţei şi dornurilor , şi a modului tehnologic de realizare a operaţiei de pretensionare , uniformitatea tensiunilor este relativ redusă , metoda de pretensionare putând să conducă la apariţia de întinderi în anumite zone din componentele RFÎP .

Comportarea componentelor de la RFÎP, în ciclul de sinteză

În timpul pretensionării , în matriţă la diametrul interior apar deformaţii elastoplastice de compresiune. La aplicarea sarcinii de serviciu, presiunea internă creează o solicitare de întindere în matriţă. De asemenea, temperatura din perioada de sinteză are efecte atât asupra caracteristicilor fizico-mecanice ale carburilor metalice sinterizate cât şi asupra stării de tensiuni din RFÎP, prin apariţia solicitărilor termomecanice.

În figura 11 este prezentată starea de tensiuni care apar în matriţă, atunci când la interiorul matriţei acţionează presiunea maximă de serviciu . Pe conicităţile matriţei acţionează presiunea de etanşare , presiune care are expresia [13,15] :

$$p = p_o \frac{2r_o - \Delta h \cos\alpha}{2r - \Delta h \cos\alpha} exp\left(-\frac{2A\,(r - r_o)}{\Delta h \cos\alpha}\right) \qquad (1)$$

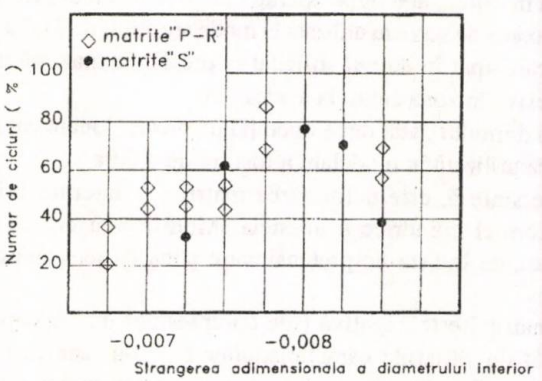


Fig. 9. Dependenţa duratei de viaţă a matriţei în funcţie de gradul pretensionării, exprimat prin strângerea adimensională a diametrului interior

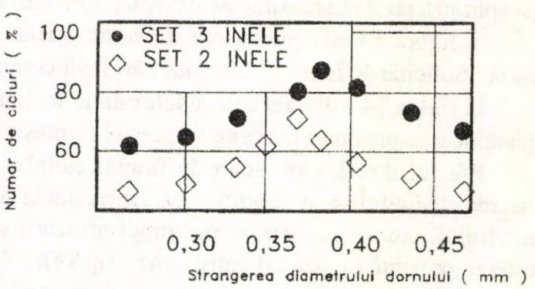


Fig. 10. Dependenţa duratei de viaţă a dornului, în funcţie de gradul de pretensionare

unde:

α reprezintă semiunghiul matriţei şi al dornului; $2r_0$ este diametrul interior al matriţei; Δh este grosimea garniturii; la presiunea internă p_0 care acţionează în RFÎP; A este o constantă de material care caracterizează frecarea internă din materialul garniturii la presiunea p_0 şi grosimea Δh , r este raza curentă.

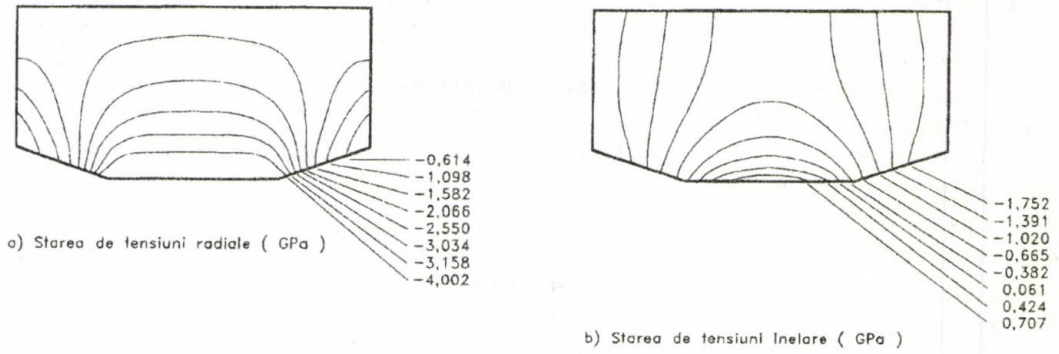


Fig. 11a.,b. Starea de tensiuni din matriță, în timpul solicitării la presiunea maximă de serviciu (5 GPa)

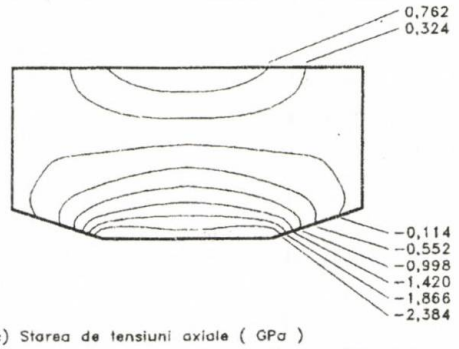


Fig. 11c.. Starea de tensiuni din matriță, în timpul solicitării la presiunea maximă de serviciu (5 GPa)

Se poate observa apariția unei componente axiale de întindere la exteriorul matriței . Această componentă , de întindere , componentă care la pretensionare are valori relativ mai scăzute , poate totuși conduce la apariția (sau dezvoltarea) unei/unor microfisuri în plan perpendicular pe axa matriței . Un defect preexistent în această zonă [17] poate conduce la apariția unei fisuri , chiar dacă valoarea tensiunii este sub limita de rezistență admisă , pentru tipul de aliaj utilizat.

În figura 12 este prezentată deformația secțiunii matriței , atât după operația de pretensionare, cât și după aplicarea presiunii maxime de serviciu (presiunea maximă de serviciu utilizată în modelare a fost de 5 GPa).

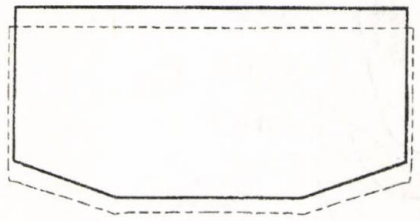
În figura 13 este prezentată starea de tensiuni care apar în dornul solicitat la presiunea maximă de sinteză . Solicitările în dorn sunt solicitări înalt compresive în zona centrală a acestuia.

În figura 14 este prezentată deformația secțiunii dornului , atât după operația de pretensionare cât și după aplicarea presiunii maxime de serviciu (presiunea utilizată în modelare a fost tot de 5 GPa) .

Efectul direct, care apare în timpul ciclului de sinteză, este deformarea matriței la interior, prin creșterea diametrului și modificarea permanentă a formei cilindrice a acesteia. Modificarea ciclică a diametrului interior al matriței în timpul utilizării sale , de la faza de pretensionare până la deteriorarea acesteia , prezintă în general patru zone (fig.15):

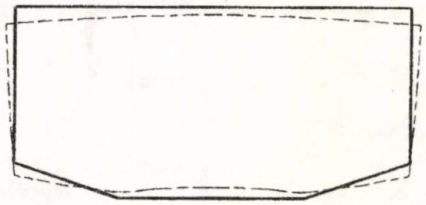
- *Zona de pretensionare* , în care deformația matriței este negativă (de compresiune) . Valoarea micșorării diametrului interior al matriței depinde atât de variațiile caracteristicilor fizico-mecanice ale WC-Co din care este confecționată matrița cât și de influența toleranțelor dimensiunilor inelelor de pretensionare. După faza de pretensionare , diametrul interior al matriței este aproximativ cilindric , deformația cilindrului interior al matriței fiind mai mică pe axa de simetrie cu 0,01-0,02 mm față de capetele cilindrului interior al matriței .

- *Zona de preîncălzire* , în care apare o creștere rapidă și pronunțată a diametrului interior al matriței și, totodată, o modificare rapidă a formei cilindrice interioare a matriței , diametrul crește mai mult pe axa de simetrie a matriței ; valori de 0,05-0,1mm , ca diferență între diametrul matriței pe axa de simetrie și la capetele cilindrului interior al matriței , fiind uzuale.



Scara deplasarilor , 0,20 mm

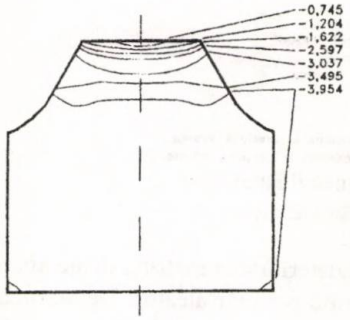
Deformatia matritei dupa pretensionarea completa .



Scara deplasarilor , 0,20 mm

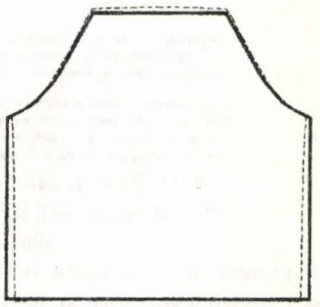
Deformatia matritei dupa pretensionarea completa si dupa aplicarea presiunii maxime de serviciu .

Fig. 12. Deformația secțiunii unei matrițe, după pretensionare și după aplicarea presiunii interne (5 GPa)



Starea de tensiuni radiale (GPa).

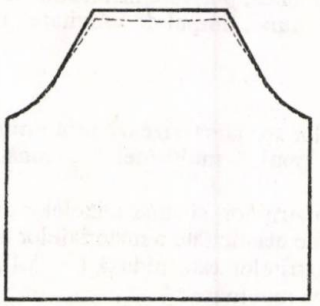
Fig. 13. Starea de tensiuni radiale din dorn, în timpul solicitării la presiunea din ciclul de sinteză (5 GPa)



0,1 mm

Deformatia dornului dupa pretensionarea completa.

Fig. 14a. Deformația secțiunii unui dorn, după pretensionare și după aplicarea tensiunii interne (5GPa)



0,5 mm

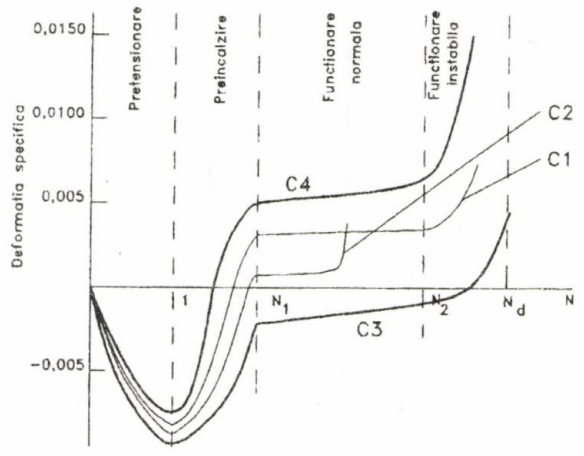
Deformatia dornului dupa pretensionarea completa.

Fig. 14b. Deformația secțiunii unui dorn, după pretensionare și după aplicarea tensiunii interne (5GPa)

- *Zona de deformare normală* , în care diametrul interior și forma matriței se modifică continuu ; aceste modificări sunt relativ mici într-un număr relativ mare de cicluri. Panta creșterii diametrului interior depinde de intensitatea condițiilor de utilizare a RFÎP. În mod normal , în această zonă de utilizare se produc fenomene de uzare (apar, cresc și se unesc microfisurile , atât la suprafață cât și în masa matriței).

- *Zona de funcționare instabilă* , în care diametrul interior crește foarte rapid și poate apare distrugerea probabilă a matriței după câteva cicluri . Acest fenomen , al creșterii rapide a diametrului interior al matriței , poate apărea și din alte cauze ; de exemplu , poate fi produsă de distrugerea unui/unor inele de pretensionare . Deteriorarea inelelor de pretensionare conduce la scăderea , cu o valoare destul de însemnată , a valorii presiunii de pretensionare.

În figura 15 , prin zona punctată , este prezentată aproape toată zona posibilă de deformație, între curbele C_3 și C_4, care poate apare în utilizarea unei matrițe care are o durată de utilizare la care distrugerea



N_d=numarul de cicluri pana la deteriorarea matritei , in timpul utilizarii
N_1=(0,005-0,01) N_d numarul de cicluri din faza de preincalzire
N_2=(0,9-0,95) $N_d$numarul de cicluri din faza de functionare normala

C1= deformatia unei matrite cu deteriorare normala
C2= deformatia unei matrite cu deteriorare prematura
C3= curba inferioara de deformare a interiorului matritelor, solicitate la presiune interna.
C4= curba superioara de deformare a interiorului matritelor, solicitate la presiune interna.

Fig. 15. Zona de deformare a matriței la diametrul interior, în timpul funcționării RFIP în funcție de numărul de cicluri de sinteză până la deteriorare

se produce prin fenomene de uzare termomecanică. In realitate , deteriorarea matriței poate apare în orice moment , ruperea carburilor metalice sinterizate având un puternic caracter aleator. De asemenea , și în solicitarea matriței pot apare încărcări aleatoare de foarte mare intensitate și de foarte mică durată , existente după pierderea bruscă a presiunii interne . Scăderea bruscă a presiunii interne apare datorită distrugerii etanșării . Lipsa fizică a etanșării poate conduce , pentru un timp foarte scurt , la o deplasare rapidă a dornului , acesta lovindu-se puternic de matriță [19] .

Forma curbei de " uzură " este, de asemenea, puternic influențată de modificarea unor parametri ai ciclului de sinteză (presiunea internă , temperatura , timpul de solicitare , răcirea prea intensă sau lipsa de răcire a RFÎP etc.)

Concluzii

RFÎP utilizate la sinteza superabrazivilor se caracterizează prin următoarele :

- construcția , în general , este de tipul " multi-inel " , construcție prin care se realizează pretensionarea matrițelor și a dornurilor ;
- nivelul de solicitare a dornurilor , a matrițelor și chiar a inelelor din seturile de pretensionare este ridicat, depășindu-se , uneori , limita tehnică de elasticitate a materialelor utilizate ;
- durata de viață a dornurilor și a matrițelor este redusă ($< 5.10^3$ cicluri), durata seturilor de pretensionare fiind cam cu un ordin de mărime mai mare ;
- deteriorările (fisurile) apar chiar de la primele cicluri de utilizare ; folosirea matrițelor și a dornurilor fisurate se face până la apariția scăderii de eficiență în realizarea condițiilor de sinteză sau până când condițiile de etanșare nu se mai pot realiza ;
- deformații plastice remanente apar chiar de la operația de pretensionare și aceste deformații cresc în mod continuu.

Bibliografie

1. BUSCH, J. V., Economic Assessement of HPHT Diamond Synthesis Technology, in Application of Diamond Films and Related Materials, Proc. Of the First Int. Conf. On the Application if Diamond Film and related Materials, Ed. Y. Tzeng, Elsevier, Tokio, 1991
2. HALL, H.T., Rev. Sci. Instr., **31**, nr. 2, 1960. p. 125
3. HALL, H.T., Rev. Sci. Instr., **29**, nr. 3, 1958, p. 267
4. HALL, H.T., Brevet SUA 2941248/21.06.1960
5. BUNDY, F.P., Brevet SUA 3488153/06.01.1970
6. FUKUNAGA, O., Modification of felt-Like High Pressure Apparatus, High Pressure Science and Technology Plenum Press, N.Y., **1**, 1979, p. 846
7. BUKUNAGA, O., Journal de Physique, Collogne C8 Supplement au, **45**, nr. 11, 1985, p. 318
8. KUNDA, H., Cristal Grown of Diamond in a Large High Pressure Cell. Prog. And Abstr. of the 25-th High Conf. of Japan, 28-30.11. 1984, Tsukaba
9. BRADLEY, C.O., High Pressure Methods in Solid State Research, Plenum Press, 1969, N.Y.

10. *** High Pressure Apparatus, prospect Toshiba Tungaloy Co., 1989
11. WILSON, W.B., Rev. Sci. Instr., **31**, nr. 3 1960, p. 331
12. *** Tools for the Manufacture of Man Made Diamonds, prospect Sanvik-Hard Materials, 1991
13. VRBKA, J., High Pressure Science and Technology, Proc. XI-th AIRAPT Int. Conf. Naukova Dumbko, Kiev, 1989, **4**, p. 24
14. ZITTERLUND, B., Cemented Carbide in High Pressure Equipment, High Pressure Engineering, The Second Int. Conf., University of Sussex, Bringhton, 8-10.06.1975, Ed. L.L1 D. Pugh, Anglia, p. 12
15. POPESCU, I. și GEORGEONI, P., Considerații privind realizarea pieselor din carbură metalică tip WC-Co. destinate aparatului de înaltă presiune, Cercetări metalurgice, ICEM, **26**, 1985, p. 477
16. DINCĂ, G., GEORGEONI, P. și POPESCU, I., Synthesis of Diamond and Related Materials Under High Pressure and Temperature, Romanian Conf. on Advanced Materials, Academia Română, București, 1995
17. DANZER, R., Ruperea casantă a materialelor - Limite și posibilități ale statisticii ruperii, Simp. Plansee, Reute, 1989
18. CHERMANT, J.L., Aplication de la mécanique de la rupture a WC-Co, Fourth European Symp. For Powder Metallurgy, Grenoble, 1975
19. BOROVNICHY, C.S., Concerning Press Dymanics When Instantaneus Failure of Sealing Burr in High Pressure Unit Takes Place, High Pressure Science and Technology, Proc. XI-th AIRAPT Int. Conf., Naukova Dumbko, Kiev, **4**, 1989, p. 24

Intrat în redacție: 21.07.1997

cronică

Al 46-lea Salon Mondial al Inovării, Cercetării și Noilor Tehnologii "Brussels Eureka '97"

În perioda 5-12 noiembrie 1997 s-a desfășurat la Bruxelles "Al 46-lea Salon Mondial al Inovării, Cercetării și al Noilor Tehnologii-Brussels Eureka".

Salonul a reunit principalele oportunități atât din domeniul invențiilor și transferului tehnologic cât și al prezentării de produse noi și servicii.

La Salonul de Invenții Brussels Eureka au participat delegați, organisme oficiale și invitați ai capitalei Bruxelles reunind peste 700 inventatori din 40 de țări din Europa (Belgia, Cehia, Croația, Franța, Germania, Italia, Polonia, România, Rusia, Suedia) China și America, care au prezentat invenții și peste 1000 de produse noi.

Lucrările Salonului s-au desfășurat în 23 de secțiuni în cadrul cărora au fost prezentate invenții, prototipuri și produse din diverse domenii ale tehnicii (echipamente industriale, industria de automobile și transport, mecanică, generală, metalurgie, energie, electronică, chimie, telecomunicații etc.), industrie agroalimentară, științe medicale-sănătate, birotică-informatică, sport, cultură, educație, învățământ.

Valoarea tehnică și socio-umană a invențiilor și exponatelor prezentate a fost apreciată de un juriu internațional compus din specialiști reprezentând majoritatea țărilor participante, precum și un juriu național alcătuit din specialiști belgieni.

Țara noastră a fost reprezentată de Societatea Inventatorilor din România și a participat cu 31 de invenții.

Toate invențiile prezentate de România au fost apreciate cu medalii de aur, argint și bronz și cu diplome.

Din domeniile chimiei, biotehnologiei și biomedical au fost prezentate 8 invenții, care au avut drept obiect obținerea unor materiale noi pe bază de polimeri sintetici, care înglobează o înaltă tehnicitate, cât și a unor produse bioartificiale sintetizate prin tehnologii ecologice cu efect biologic ridicat, netoxice și biodegradabile.

Institutul de Tehnologie Chimică, ITEC Brazi a prezentat la acest Salon, în cadrul secțiunii de Industrie Chimică, doua brevete de invenție:

"Procedeu continuu pentru fabricarea copolimerilor etilenă-acetat de vinil", autor dr. ing. Constantin Andrei și "Procedeu de obținere a polimerilor și copolimerilor etilenei cu stabilitate ridicată la radiații UV", autori: dr. ing. Constantin Andrei, ing. Ileana Drăguțan, ing. Elena Moldovan, chim. Pompilia Ioana, ing. Ana Ionescu.

Ambele invenții au fost premiate cu medalii de aur.

Din domeniul de profil au mai fost distinse cu premii și medalii următoarele brevete de invenție:

"Aspazol - Un nou biostimulator", autori: prof. dr. ing. Corneliu Oniscu, dr. ing. Virgiliu Băncilă, Universitatea "Politehnica" Iași.

"Adezivi bioartificiali", autori: ing. Radu Iordăchel, ing. M.D. Bucevschi, ing. Monica Colț, ing. Cătălin Iordăchel, ing. Maria Caloianu, Institutul de Biotehnologie - București.

"Noi biomateriale și procedeu de obținere" autori: ing. Liviu Grigoraș, ing. Maria Caloianu, ing. M.D. Bucevschi, ing. Radu Iordăchel, ing. Cătălin Iordăchel, ing. Monica Colț - Institutul de Biotehnologie, București.

Brussels Eureka '97 a constituit un bun prilej pentru reprezentanții industriilor mici și mijlocii, ai companiilor, dar mai ales pentru publicul larg, să-și formeze o imagine asupra celor mai recente invenții care vor contribui la confortul vieții umane.

Al 46-lea Salon Mondial a prilejuit Institutului de Tehnologie Chimică, ITEC Brazi, stabilirea unor fructuoase contacte între specialiștii institutului și firme de prestigiu din vest, concretizate în derularea unor convenții de colaborare în domenii de interes reciproc.

Ing. Elena Moldovan

BIOTEHNOLOGIE Procese metilante - VIII*

În privința ciclului acizilor tricarboxilici autorul este de părere că acest ciclu s-ar putea numi tot atât de corect și ciclul triacetatului, având în vedere circumstanțele metabolice ale formării acizilor în discuție. În fine, aparte de această considerație personală să reținem că acest ciclu are o reacție globală din care se observă că el realizează oxidarea totală a unui mol de CH_3COOH. Dacă adăugăm acestui fapt înrudirea sa cu ciclul glioxilatului care sintetizează acidul succinic din 2 moli de acid acetic și mai apoi formarea din acesta (după un număr de procese) a acidului citric prin reacția cu o nouă moleculă de acid acetic (reacție de aldolizare de fapt) putem spune că ciclul acidului citric este ciclul acidului.... acetic trimerizat (într-un anumit fel). Și pentru că am ajuns la problema procesului aldolic de formare a acidului citric vom face observația că procesul invers al descompunerii acidului izocitric (prin care se produce separarea ciclului glioxilatului de ciclul acidului citric) are loc printr-un proces invers adică un proces retroaldolic (PRA). În mod fizic un asemenea proces oxidează molecula intrată în sinteza acidului citric, la glioxilat. Făceam ceva mai înainte afirmația că după opinia noastră ciclul acidului citric este ulterior spirei Lynen (evident comutând lucrările la nivelul începuturilor evoluției ambelor procese). Examinarea structurii acestui ciclu oferă, în afara argumentelor favorabile acestei idei, și alte aspecte interesante pe care ne vom permite să le subliniem. În primul rând vom sublinia prin prezența săgeților punctate amficefale, prezența a două zone în care compușii se succed în cadrul unui sistem de reacții de tipul celor prezente în spira Lynen. Dacă vom face o sumară evaluare vom observa că din nouă specii moleculare care se succed în lungul ciclului Krebs numai trei nu fac parte din parcursul celor două secvențe preluate din spira Lynen, ceea ce ne îndreptățește să conchidem asupra faptului că ciclul Krebs nu doar că își are originea în spira Lynen dar constituie și o continuare a acesteia.În acest sens nu este întâmplător și are valoare de argument faptul că molecula de acetat intră în ciclul Krebs tocmai la finalul uneia dintre cele două catene de tip Lynen (și anume este vorba despre cea mai lungă dintre ele). Un alt element deosebit de interesant îl reprezintă secvența de reacții: acid citric - acid aconitic - acid izocitric, prin care se realizează un proces de translocare 1-2 a grupei -OH prin intermediul utilizării legăturii duble. Schimbarea sensului de adiție a H_2O la legătura dublă (în raport cu procesul originar al eliminării) este deosebit de interesantă în calitate de argument (ca precedent cel puțin) pentru situația descrisă în figura 4 unde se pune problema conversiei compusului trienolic în compus hexozic. În fine, cu revenire la cele două catene de tip Lynen, trebuie să facem remarca referitoare la faptul că săgețile amficefale fac legătura între molecule care diferă una de alta printr-o unitate acetil redusă ($-CH_2-COOH$). În fine și cu aceasta vom trece la un alt tip de argumente, succesiunea acid citric - acid aconitic - acid izocitric constituie totodată în afara zonei de inversie a L_D (legăturii duble) și ceea ce noi numin "zona caperato-rangifolică" în conformitate cu structurile unor compuși care vor fi și ei prezentați în cele ce urmează. Pentru moment însă vom face prezentarea în cadrul figurii 4 a celor două secvențe Lynen ale ciclului acidului citric, precum și prezentarea scării evoluției proceselor (despre care aminteam mai la începutul acestei expuneri).

Prezentarea compușilor acestor două secvențe a fost făcută în paralel cu secvența originară (cea din spira Lynen) pentru a face ca acest paralelism să apară în mod absolut indiscutabil. Examinarea celor două secvențe de tip Lynen scoate în evidență faptul că secvența ușoară (di-acetilică) este mai lungă decât secvența grea (tri-acetilică). Acest fapt în ciuda similitudinii structurale sugerează concluzia că odată cu adaosul noii unități acetil, deci odată cu complicarea structurii individualitatea compușilor schimbându-se în mod inevitabil, crește diferența de potențial informațional intrinsec al moleculelor în raport cu modelul originar și prin urmare de aici și posibilitatea moleculei mai complexe de a urma alt curs de reacție. Totuși la nivel de tendință reacția lipsă nu este cu adevărat absentă așa cum vom arăta în figura 5.

Compușii din figura 5 sunt în ordinea prezentării lor grafice următorii: (I)-acidul roccelic (din lichenii Rocella tinctoria, Lecanora cenisea și din mulți alți licheni); (II)-acidul rangifolic (din lichenul Cladonia rangiformis); (III)-acidul agaricic (din ciuperca Polyporus officinalis și din produșii de hidroliză ai unor poliglucide găsite în alga verde Gelidium amansii) și (IV)-acidul caperatic (din lichenii Parmelia)

* urmare din Rev. Chim .(București), **48**, nr.10-11, 1997

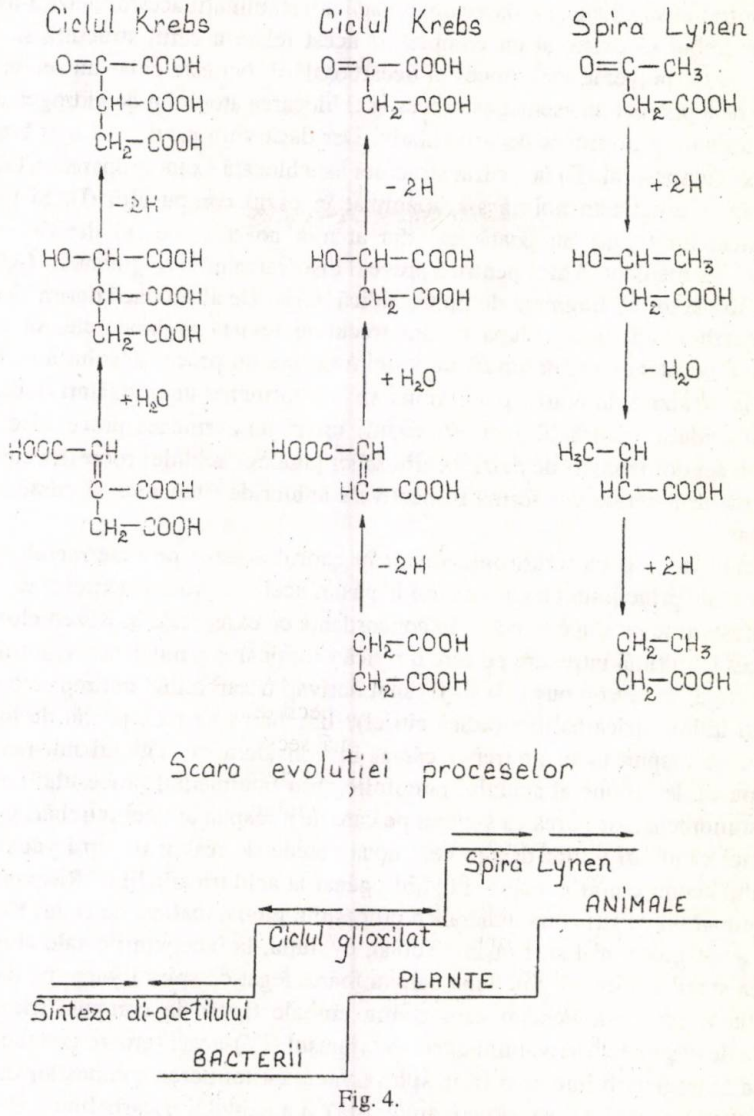


Fig. 4.

caperata, Mycoblastus anguinarius, Cetraria glauca și Nephromopsis stracheyi.var.ectocarprisma). Este greu de admis judecând în termenii probabilistici, că structurile prezentate să fie strict niște curiozități biochimice sau niște ciudățenii. Așa cum am mai spus considerăm acești compuși fosile biochimice, care exprimă prin structurile lor, tocmai ceea ce am susținut mai înainte și anume că legătura spirei Lynen cu ciclul Krebs și anume într-o manieră genetică (adică de formare a ciclului Krebs din spira Lynen). De altfel nu este lipsit de importanță în acest sens faptul că între compușii (I) și (II), pe care îi socotim termeni practic omologi, există la catena alchilică diferența C_2 specifică sintezei spirei Lynen. Aceeași situație se observă și în cazul compușilor (III) și (IV) cu diferența că în această situație compușii nu diferă între ei prin acea unitate C_2 rezultat (în concepția noastră) al parcurgerii unei spire Lynen. Reluând chestiunea acestor compuși vom încerca să dăm o explicație nu atât asemănărilor structurale dintre aceștia cât mai ales diferențele dintre ei.

O primă problemă o ridică diferența dintre compușii (I) și (II). Fiecare dintre acești compuși are (sau nu are) câte un element care îl împiedică să fie omologul celuilalt. Astfel compusul (I) ar putea fi considerat omologul inferior al compusului (II) dacă în locul grupării CH_3 ar fi gruparea $-CH_2-COOH$. O asemenea situație ar fi explicabilă dacă am admite faptul că acest compus (I) provine dintr-un altul care conține acea grupare carboximetil în locul grupării metil. Trecerea de la acel precursor la compusul (I) ar fi posibilă doar print-un proces decarboxilant, situație care nu poate fi exclusă. Considerarea acestei posibilități ar fi însă consonantă cu fenomenul instabilității acestui compus care datorită acestui fapt ar elimina cea de a treia grupare carboxilică devenind acest acid 2-metil, 3-alchil (n,-$C_{12}H_{25}$) succinic. Admițând

existența unui asemenea intermediar tricarboxilic, analog compusului (II) și deci admițând implicit și instabilitatea sa, ar trebui să existe și o oarecare dovadă a instabilității acestor acizi 3-alchil-tricarboxilici. Cu alte cuvinte ar trebui să existe și un compus de acest fel în a cărui structură să existe un element material prin care să fie prevenit acel proces al decarboxilării. Nu este chiar un secret faptul că cea mai logică posibilitate de a preveni un asemenea proces ar fi blocarea atomului de hidrogen al grupării -COOH susceptibilă de eliminare prin proces decarboxilativ. Dar dacă vom privi ceva mai bine vom observa că aceasta este situația compusului (II) în a cărui structură este blocată exact gruparea -COOH care ar fi putut să dispară, așa cum presupunem noi că s-a întâmplat în cazul compusului (I). Și pentru că problema intervenției fragmentelor C_1 să nu poată ieși din atenția noastră această derivativizare se face prin intervenția unui proces metilant. Adică pentru a preveni disocierea unui fragment C_1 (-COOH) de structura compusului se va folosi tot un fragment de tip C_1, adică $-CH_3$. De altfel dacă dorim să epuizăm problema acestui proces decarboxilativ acum după ce am trecut în revistă argumentele, să le zicem, de ordin biochimic, nu avem decât să ne amintim că nu vorbim despre un proces absolut nou, acidul citric (adică HO tricarbalilic) la încălzire, în afară de a elimina apă cu formarea unei legături duble (ceea ce în cazul acestor derivați ai acidului tricarbalilic nu este cazul) suferă un asemenea proces decarboxilativ în urma căruia se formează cei doi izomeri de acizi dicarboxilici (analogi acidului roccelic) care, evident, datorită temperaturii și structurii sterice vor forma respectivele anhidride (itaconică și citraconică) în urma unui proces deshidratant.

Iată deci cum în mod cu totul logic găsim în cadrul acestor procese metabolice, reacții care se constituie în dovezi ale principiului că în biochimie găsim aceleași procese chimice ca în chimia organică, însă a căror manifestare se produce selectiv, în concordanță cu exigențele biosistemelor.

În fine, există o ultimă întrebare pe care o ridică examinarea paralelă a seriilor de compuși (I) - (II) și (III) - (IV) și anume: de ce compușii (I) și (II) sunt derivați tricarbalilici în timp ce compușii (III) și (IV) sunt chiar derivați hidroxi-tricarbalilici (adică citrici)? Întrebarea ne pare pe cât de logică, tot pe atât de simplă și credem că răspunsul ei ar trebui căutat în considerarea acidului nor-rangofolic, pe care îl considerăm compusul de origine al acidului rangifolic, prin intermediul procesului metilant, așa cum am mai spus. În acest moment s-ar părea că suntem pe cale de a răspunde unei întrebări pe care, de fapt, abia am schițat-o atunci când am vorbit despre cele două catene de reacții de tip Lynen din cadrul ciclului Krebs: de ce acidul aconitic n-ar putea fi și el hidrogenat la acid tricarbalilic? Răspunsul că un asemenea proces nu este compatibil cu structura generală a procesului global realizat de ciclul Krebs este desigur cel mai logic și din acest motiv ni-l și însușim. Totuși, evoluția, la începuturile sale atunci când nici ciclul Krebs nu era prea stabil și când el funcționa cumva foarte legat de spira Lynen, ne dă acest răspuns. Da. Atunci (și situația o conservă lichenii care conțin ambele tipuri de compuși tricarboxilici) derivatul aconitic format la desfășurarea derivatului citric - compusul (IV)-urma (eroare metabolică pe care lichenii o conservă) calea hidrogenării întocmai ca în spira Lynen, cu formarea compușilor de tipul acidului nor-rangifolic (care există), a acidului succinic (care există) și a acidului tricarbalilic (care nu există ca atare, nefiind admis de către efectul stabilizator al evoluției metabolismului care a realizat și separarea structurilor moleculare ale celor două căi metabolice: spira Lynen și ciclul Krebs).

Dar, în fine, ca și cum acest lucru nu ar fi suficient spre a ne face să rămânem recunoscători lichenilor care ne păstrează o asemenea lecție de biochimie evolutivă, prin această trăsătură metabolică, apare și cazul compusului (III). Spunem cazul pentru că realmente suntem în fața unui caz de o rară bogăție în consecință asupra evoluției căilor biochimice. O primă problemă derivă din faptul că acest compus superior al compusului (IV) (caracteristic lichenilor) se găsește într-o macromicetă, ceea ce constituie încă o dovadă (biochimică) a legăturii genetice dintre fungii (indiferent dacă micro- dau macroscopici) și alge cu care împreună formează prin simbioză, lichenii.

Și, ca și cum asemenea dovadă nu ar fi fost suficientă, acest compus vine, prin prezența sa în alga pluricelulară Gelidium, cu încă o dovadă că microscopică sau macroscopică, alga se găsește și ea, ca și fungul, la același nivel de evoluție biochimică la care cele două căi metabolice încă neseparate fac posibilă asocierea celor două tipuri de organisme. Și pentru ca lucrurile să aibă o valoare cu adevărat excepțională și în mod cert inscriptibilă contextului metabolic al începuturilor metabolismului binar-ternar Acest compus prezent și în alga pluricelulară Gelidium a fost izolat din hidrolizatele unor poliglucide constitutive ale structurilor lor parietale. Iată deci punctul de întâlnire al spirei Lynen, al ciclului Krebs și al metabolismului polizaharidic al structurilor parietale. Legarea de acele polizaharide trimite la compușii parietali polizaharidici în care acizii lactic și piranic sunt (ca și CH_3-COOH, de altfel) componente binecunoscute pentru felul lor de legare. Suntem în fața unui moment de o raritate extremă din punctul de vedere al condensării căilor metabolice sau altfel spus în prezența unui moment de divergență metabolică

extrem de ramificat.

Şi în fine pentru a încerca să vedem şi celalaltă faţă a medaliei să spunem că dacă pentru unele procese evoluţia a păstrat unele posibile erori metabolice, pentru altele, cel puţin până în prezent, asemenea dovezi încă nu sunt cunoscute.

În figura 5 este prezentat exemplul formării acidului citric prin cunoscutul proces de aldolizare. Procesul analog pornind de la acidul oxal-succinic, prin care, pe calea aldolizării s-ar fi ataşat a patra grupare acetil (cu formarea consecutivă a unui hidroxiacid analog celui citric), până în momentul de faţă nu se cunoaşte. Desigur aceasta este situaţia faptică a momentului de faţă. Dar să nu uităm că un asemenea compus, format printr-un PRA, analog celui care iniţiază ciclul glioxilatului, ar fi condus la alţi doi intermediari ai ciclului Krebs - acizii succinic şi oxal-acetic. De fapt pe această cale s-ar fi închis un ciclu al cărui rezultat global ar fi fost cel al ciclului glioxilatului: $2CH_3COOH \longrightarrow (CH_2\text{-}COOH)_2 + 2H$.

Iată un drum pe care, după cunoştinţele noastre de până acum evoluţia nu pare a-l fi agreat. Totuşi întrebările nu se opresc în acest punct. Dacă acidul tetracarboxilic ar fi eliminat apă în felul acidului citric, formând o legătură dublă între primul şi al doilea atom de carbon purtător de grupă -COOH ar fi rezultat un omolog (dintr-o serie a cărei raţie C_2 este molecula de CH_3COOH) al acidului aconitic. Dacă acest acid ar fi adiţionat apa în sensul invers faţă de cel al eliminării, compusul rezultat ar fi un acelaşi tip de omolog al acidului izocitric. Acest acid în situaţia în care s-ar fi scindat printr-un PRA, ar fi condus la acid glioxilic şi acid tricarbalilic, situaţie care ne trimite la ideea că unii compuşi ca acizii (I) şi (II) ar putea fi rezultatul unui asemenea proces. O asemenea variantă de ciclu al glioxilatului ar conduce la formarea acidului tricarbalilic în locul acidului succinic şi, evident, revenirea acestuia la ciclul Krebs nu ar mai fi posibilă, apărând în acest fel o cale metabolică divergentă).

Dacă însă hidroxi-acidul tetra carboxilic s-ar fi dehidrogenat cu formarea unui cetoacid, o nouă fixare aldolică a unei molecule de acid acetic ar putea să se producă. Acidul hidroxi-pentacarboxilic format poate suferi la rândul său un PRA formând acid oxal-acetic şi acid tricarbalilic. Desigur, presupunerile noastre ar putea urma această cale practic la infinit, dar noi trebuie să ţinem seamă de limitativul constituit de existenţa numai a derivaţilor (alchilaţi) ai acidului tricarbalilic. În fine, pentru a ne face o imagine cât mai exactă a reactivităţilor angajate în aceste căi metabolice fundamentale pentru unităţile C_2 vom menţiona pentru spira Lynen deja menţionatul derivat al CH_3COOH, cetena ($H_2C{=}C{=}C$) precum şi un intermediar cu un corespondent la fel de reactiv. Este vorba despre acidul malonic $CH_2(COOH)_2$ care tot pe calea deshidratării formează de asemenea un compus de o reactivitate extrem de mare. Este vorba despre suboxidul de carbon $O{=}C{=}C{=}C{=}O$, un compus cu structura unei dicetene cumulenice.

În ceea ce priveşte ciclul Krebs aici numărul compuşilor cu asemenea corespondenţi foarte reactivi este încă şi mai mare. Astfel, acidul citric, în situaţia în care ar suferi (dintr-o dată sau în etape) un proces de eliminare a acidului formic de la nivelul atomului de carbon hidroxilat ar forma acidul aceton-dicarboxilic $O{=}C\ (CH_2\text{-}COOH)_2$, un compus care este şi aşa destul de reactiv, dar care, după modelul acidului malonic (de care diferă, practic printr-o moleculă de acid acetic ($-CH_2\text{-}CO-$) aşa cum se prezintă aceasta în cazul încatenărilor poliacetilice, ar putea forma cel de al doilea suboxid al carbonului ($O{=}C{=}C{=}C{=}C{=}C{=}O$) care este de asemenea un compus cu structura diceteno-cumulenică, deci de o reactivitate enormă. Formarea acestui suboxid de carbon prin deshidratarea acidului aceton-dicarboxilic, care trimite la reactivitatea acidului malonic, ne obligă la observaţia că acest acid constituie produsul normal de reacţie al acidului acetic şi al acidului malonic în cadrul spirei Lynen (decarboxilarea conducând la acetilacetat). Acest fapt constituie în opinia noastră încă un argument în favoarea edificării ciclului Krebs pe baza reacţiilor spirei Lynen. În fine pentru a ne menţine între limitele aceluiaşi ciclu Krebs vom mai menţiona acidul fumaric pentru care eliminarea intramoleculară a apei între grupele -OH carboxilice şi atomii de H de la atomii de carbon ai legăturii duble ar conduce la compusul $O{=}C{=}C{=}C{=}C{=}O$, dacă acesta ar putea să existe din cauza instabilităţii sale. Tot astfel se pune problema şi pentru acidul glioxilic de la care, printr-o asemenea deshidratare intramoleculară, ar deriva $O{=}C{=}C{=}O$, compus a cărui sinteză a fost încercată cu insistenţă, dar nu a putut fi realizată din aceleaşi motive. În fine, să remarcăm faptul că nici acidul oxal-acetic nu este în această privinţă mai puţin vrednic de atenţie, dacă vom considera posibilitatea trecerii sale într-o formă enolică, urmată de eliminarea deshidratantă a grupei -OH enolice. Toate aceste fapte nu fac decât să confirme ideea că intervenţia atomului de oxigen în metabolismul binar (C, H) are numai rostul de a ridica şi dirija reactivitatea unităţilor structurale (C_1 şi C_2).

M. ZAMFIR

Bibliografie

1. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 10, 1996, p. 976
2. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **48**, nr. 5, 1997, p. 474
3. ZAMFIR, M., Rev. Chim. (Bucureşti), **47**, nr. 11, 1996, p. 1096
4. NENIŢESCU, C.D., Chimie organică, I, ed. a-V-a, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1960, p. 653

Documentare

CHIMIE FIZICĂ

Solubilitatea componentelor gazului de sinteză în amestecul de alcooli graşi în condiţiile sintezei metanolului. S-a determinat solubilitatea componentelor gazului de sinteză: hidrogen, monoxid de carbon, dioxid de carbon şi azot într-un amestec de alcooli graşi ca şi în alcooli puri-cetilic, stearilic şi behenilic în condiţiile sintezei metanolului la presiune joasă în fază slurry. Temperaturile de lucru au fost în intervalele 453-513°K, iar presiunea parţială a gazului până la 7 MPa. Solubilitatea gazului s-a exprimat prin constantele Henry. S-a corelat efectul temperaturii asupra solubilităţii gazului cu căldura molară de absorbţie.

NOWICKI, L., STELMACHOWSKI şi KOTOWSKI, W., Przem. Chem., **76**, nr. 8, 1997, p. 335

C.A. - C

CHIMIE ORGANICĂ

Sinteza şi proprietăţile tris (octaetilporfirinelor) legate cu grupe vinilen. S-au sintetizat tris(octaetilporfirine) în care două cicluri octaetilporfirine (OEP) sunt legate cu grupe vinilen în pozitiile α, γ şi meso-α,β ale ciclului central OEP. Tris (OEP) au structuri conformaţionale şi configuraţionale similare, corespunzătoare grupei vinilen legate de bis (OEP). Prin examinarea cu ^{1}HNMR şi spectrul de absorbţie electronică a tris (OEP) s-a dovedit comportarea care reflectă simetria mare a structurii şi a interacţiunii între cele trei cicluri OEP prin legăturile vinilen.

HIGUCHI, H., SHIMIZU, K., TAKEUCHI, M, OJIMA, J., SUGIURA, K. şi ASKATA, Y., Bull. Chem. Soc. Jpn., **70**, nr. 8, 1997, p. 1923

C.A.-C.

PETROCHIMIE

Obţinerea petrolului sintetic din deşeurile de polimeri. II. Piroliza anvelopelor uzate. Sunt prezentate rezultatele obţinute prin aplicarea metodelor de piroliză pentru recuperarea materialelor şi a energiei din anvelopele uzate, ca atare, sau în amestec cu deşeurile de polietilenă. Prin controlul condiţiilor în care se desfăşoară piroliza sau a produselor de piroliză se pot obţine materiale cu valoare mare de utilizare ca, de exemplu, combustibili gazoşi sau lichizi şi substanţe chimice. Metodele de piroliză propuse se bazează pe un tratament complet al acestor deşeuri cu obţinerea unui randament în materiale reutilizabile, care, raportate la masa organică de bază, poate atinge 85%.

VASILE, C., PĂUN, A. şi SAVU, C., La Rivista dei Combustibili, **51**, nr. 4, 1997, p. 161

C.A.-C.

PRELUCRARE PETROL

Hidrocracarea asfaltului moale în prezenţa catalizatorului de Ni-Mo dispersat. Se descriu instalaţiile de laborator şi comerciale pentru hidrocracarea asfaltului moale, cu două reactoare legate în serie, în sistem dinamic. Sunt prezentaţi parametrii de lucru şi rezultatele, care se referă la conversie şi hidrofinare precum şi randamentele produselor intermediare. De asemenea, se indică proprietăţile fizico-chimice ale catalizatorului dispersat, format "in situ" din precursori, compuşi de naftenaţi de nichel şi molibden.

KOTOWSKI, W. şi LÜCKE, B., Przem. Chem. ,**76**, nr. 10, 1997, p. 433

C.A.-C.

PPROTECŢIA MEDIULUI

Protecţia mediului şi polimerii. Articolul, o trecere în revistă a literaturii de specialitate, prezintă metodele de reutilizare şi degradare ale polimerilor în scopul reducerii impactului negativ asupra mediului, cu referiri la Polonia. Se insistă asupra obţinerii şi folosirii polimerilor degradabili, o speranţă pentru ecologie. Sunt discutate mecanismele de degradare termică, hidrolitică, foto, bio mecanică şi naturală. De asemenea, se arată că sunt, încă, multe probleme de rezolvat cu privire la reutilizarea materialelor plastice.

KACZMAREK, H., Polimery, **42**, nr. 9, 1997, p. 521

CHIMIE FARMACEUTICĂ

Sisteme de control al eliberării polimerilor biodegradabili. S-au sintetizat poliesteri modificați ai acidului lactic prin polimerizarea inelului deschis al L,L-sau D,L-dilactidelor în prezență de alcooli grași, respectiv în polietilenglicoli. În dependență cu structura chimică a componentelor modificatoare, aceste polilactide nu prezintă o hidrofilicitate sau hidroficilitate mărită ca poliesterii nemodificați, dar prezintă alte proprietăți galenice relevante. Biodegradarea și proprietățile de eliberare ale polilactidelor modificate selectate s-au determinat arătându-se independența de structura polimerului.

RAFLER, G. și JOBMANN, N., Drugs made in Germany, **40**, nr. 3, 1997, p. 94

C.A. - C.

ELECTROCHIMIE

Sinteza electrochimică a compușilor organici. I. Se prezintă avantajele metodelor electrochimice pentru obținerea compușilor organici, comparativ cu procesele tipice de sinteză organică. Sunt discutate cele mai importante caracteristici ale proceselor de electrosinteză organică, dificultățile inerente ale utilizării de medii organice și căile pentru depășirea lor. De asemenea, sunt descrise cercetările referitoare la mecanismul reacțiilor la / și un electrod indicându-se ce tipuri de procese pot fi realizate atunci când se aplică aceste reacții.

DYLEWSKI, R., Chemik, **50**, nr. 9, 1997, p. 213

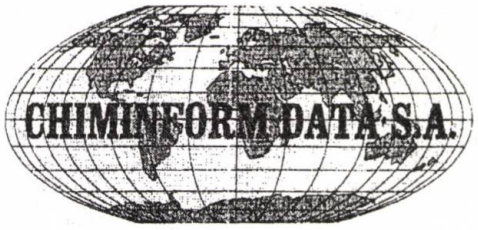
C.A. - C.

CELE 12 NUMERE ALE REVISTEI DE CHIMIE PE ANUL 1997 SUNT EDITATE CU SPRIJINUL MINISTERULUI CERCETĂRII ȘI TEHNOLOGIEI

REVISTA DE CHIMIE

Redacția CHIMINFORM DATA S.A., București, Calea Plevnei 139, sector VI, 77131, C.P. 12-202
telefon: 637 25 93 sau 637 65 00 int. 100
cont virament 401440101, B.C.R., Filiala Plevnei, București,
cont valută 472.101.600.680, B.C. R., Filiala sector VI
cod fiscal 434 344

Editare : CHIMINFORM DATA S.A.



SOCIETATE SPECIALIZATĂ ÎN CERCETAREA DOCUMENTARĂ ȘTIINȚIFICĂ - TEHNOLOGICĂ - DE AFACERI ȘI ANALIZA INFORMAȚIILOR

CEA MAI BUNA ALEGERE !

Compartimentul de Ediţie şi Reprografiere din CHIMINFORM DATA S.A. vă stă la dispoziţie cu următoarele servicii:

❒ **Tipărire de:**

cărţi, reviste, broşuri şi cataloage

❒ **Realizare de:**

materiale publicitare (pliante, afişe)
ambalaje
etichete
cărţi de vizită
antete
invitaţii
imprimate

CALITATE, PROMPTITUDINE, PRETURI ACCESIBILE !

Relaţii suplimentare se pot obţine la sediul CHIMINFORM DATA S.A.
Calea Plevnei nr. 139, 77131 Bucureşti 6; C.P. 12-202;
tel.: 40+(0)1 637 22 01; 637 65 00
637 25 93; 637 66 60
fax: 40+(0) 1 222 91 65

POLICOLOR s.a.

UNIVERSUL CULORILOR ÎNTR-UN SINGUR NUME

Vã oferã o gamã variatã de produse de înaltã calitate

RASINI SINTETICE :
- ALCHIDICE
- ALCHIDICE MODIFICATE
- POLIESTERICE NESATURATE
- POLIESTERICE SATURATE
- ACRILICE
- ACRILICE MODIFICATE
- EPOXIDICE
- EPOXIDICE MODIFICATE
- DURE (PE BAZÃ DE COLOFONIU)
- POLIAMIDICE
- POLIAMIDOAMINICE
- AMINO- SI FENOLFORMALDEHIDICE

CONSULTANTÃ TEHNICÃ GRATUITÃ
DETALII SUPLIMENTARE LA :
TEL. (01) 6306003
TEL. (01) 6305730 / 1396,1397,1193

NOU

PRODUSE DE ACOPERIRE PENTRU :
- INDUSTRIA LEMNULUI
- ELECTROTEHNICÃ SI APARATURÃ ELECTROCASNICÃ
- INDUSTRIA NAVALÃ
- CONSTRUCTII CIVILE SI INDUSTRIALE
- INDUSTRIA CHIMICÃ
- AMBALAJE METALICE
- REPARATII AUTO
- INDUSTRIA DE AUTOVEHICULE
- REPARATII CASNICE

CERNELURI POLIGRAFICE :
- PENTRU TOATÃ GAMA DE SUPORTURI
- PENTRU TOATE PRODUSELE SI UTILAJELE DE IMPRIMARE

POLICOLOR s.a.

ROMÂNIA - BUCURESTI - SECTOR 3, BDUL. THEODOR PALLADY NR. 51
TEL. (01) 6305730; FAX (01) 3212272; TELEX : 10497 ; 12559

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58

AZUR Company

PRODUCES AND SELLS:

- synthetic resins
  - alkyd
  - melamine
  - indenes
  - carbamide
  - vinyl - acryl
- primers, dyes, enamels and lacquers
  - wood and metal
  - construction
  - furniture finishing: glassy, mat and silky
  - road markings
  - acryl-polyurethane types for cal metallic dyes
- Putties and thinners
- Soaps
- Glass fibre reinforced polyesters
- By cash payment discount will be granted

TIMIȘOARA

1-3, Constructorilor B-v.
1900, Timișoara, Romania
Phone: (004) 056/222139; 208250
Fax: (004) 056/222179
Telex: 71202

Pompe pentru lichide agresive din punct de vedere chimic, lichide incarcate cu particule si lichide cu vascozitate mare... acum intr-un singur nume... VERDER

ORSZÁGOS MŰSZAKI INFORMÁCIÓS KÖZPONT ÉS KÖNYVTÁR 1883

VERDER ROMANIA S.R.L. satisface toate cerintele in domeniul pomparii.
Noi va oferim toate beneficiile Grupului European VERDER, cu 35 ani de experienta in pompe si ...mult mai mult. Pompele confectionate in fabricile noastre, insotite de expertiza tehnica, va pot oferi solutia tehnica ideala la toate problemele cu care va confruntati.
Toate acestea intr-o singura companie:

VERDER

VERDER Romania s.r.l.
Soseaua Viilor no. 79
Sector 5, Bucuresti, Romania
Tel.: 40 1-335 45 92
Fax: 40 1-337 33 92

A - Wien: 0222-8651074-0
B - Temse-Elversele: 052-46 23 55
CZ - Praha: 02-6603 21 17
D - Haan: 02129/9342-0
F - Eragny s/Oise: 01-34 64 31 11

GB - Leeds: 0113-222 02 50
N - Tistedal: 47-69 19 22 77
NL - Vleuten: 030-6779211
PL - Wroclaw: 071-72 61 58